

が、前記磁性キヤリアの重量平均粒径よりも小さい請求項10乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該潜像担持体の表面の移動方向に対し、該現像剤担持体の表面の移動方向は、カウンタ方向である請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該潜像担持体は、円筒形状であり、直径 d_1 を有しており、該現像剤担持体は、円筒形状であり、直径 d_2 を有しており、該直径 d_1 と該直径 d_2 との比 (d_1/d_2) は、1.0～3.0である請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 該直径 d_1 と該直径 d_2 との比 (d_1/d_2) が1.0～2.2である請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項17】 該現像装置での現像時に、非連続の交番電圧を有する現象バリエーションを該現像剤担持体に印加して現像を行う請求項1乃至16のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項18】 前記トナー画像は、該グラフトトナー及び有彩色のカラートナーを有するカラートナー画像である請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 前記トナー画像は、該グラフトトナー、シジャントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーを有するフルカラートナー画像である請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

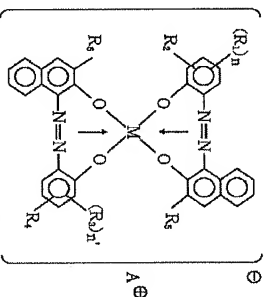
【請求項20】 該トナー粒子が、重合法によって製造されたトナー粒子である請求項1乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 静電潜像を担持するための潜像担持体に接触帯電手段を接触させて該潜像担持体を帯電する帯電工程、
帯電された該潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、
トナー粒子を有する一成分系現像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該一成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像担持体に担持されている該静電潜像を該潜像担持体の表面に少なくとも該現像剤担持体に担持されている一成分系系現像剤の現像剤層を接触させて現像し現像剤画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、
該潜像担持体の表面層は、体積抵抗値(A)が $1.08 \sim 1.014 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、
該トナーが、少なくとも結着樹脂とカーボンブラックを含有し、
①該トナーの重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、②該カーボンブラックの平均一次粒径が $1.3 \sim 6.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、トナー中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊

が $3.0 \sim 7.0 \text{ml}/100\text{g}$ であることを特徴とする請求項21乃至25のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項28】 前記グラフトトナーは、 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子を20個数%以下含有し、かつ、10.1 μm 以上のトナー粒子を2.0体積%以下含有している請求項21乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

一般式 (I)



【Mは金属元素を示す。R₁及びR₃は、水素原子、C₁～18のアルキル基、C₉～18のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエスチル基、ヒドロキシ基、C₁～18のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₁及びR₃は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R₂及びR₄は、水素原子又はニトロ基を示し、R₂及びR₄は同じ或いは異なっており、R₅及びR₆は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、アミド基、C₁～18のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエスチル基又は

【化4】

を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R₅及びR₆は、同一或いは異なっており、A'は水素原子、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。】

【請求項23】 前記グラフトトナーが、固体フラスコを含有する請求項21又は22に記載の画像形成方法、
【請求項24】 前記カーボンブラックの分散状態がa ≤ b ≤ 3aである請求項21乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 前記カーボンブラックの平均一次粒径が2.5～5.5 μm である請求項21乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 前記グラフトトナーのDBP吸油量が3.0～10.0 $\text{ml}/100\text{g}$ である請求項21乃至25のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項27】 前記カーボンブラックのDBP吸油量

が $3.0 \sim 7.0 \text{ml}/100\text{g}$ であることを特徴とする請求項21乃至25のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項28】 前記グラフトトナーは、 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子を20個数%以下含有し、かつ、10.1 μm 以上のトナー粒子を2.0体積%以下含有している請求項21乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項29】 該画像形成方法は、該現像工程後に該トナー画像を中間転写体を介してまたは介せずに転写材に転写する転写工程をさらに有しており、該潜像担持体の進行方向において、順に(1)帯電工程における該潜像担持体の帯電部、(11)現像工程における該潜像担持体の帯電部、(111)転写工程における該トナー画像の転写部が位置しており、該転写工程後の該潜像担持体表面に残留する該トナーを該潜像担持体表面に接触して除去するためのクリーニング手段が該転写部と該帯電部との間及び該帯電部と該現像部との間にはいずれもなく、該転写工程後の該潜像担持体表面に残留する該トナーの除去は、該現像工程において該現像装置が兼ねて行う請求項21乃至28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 前記帯電部材が、導電性繊維あるいは導電性磁性粒子を有する請求項21乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項31】 前記接触帯電手段が、導電性磁性粒子を磁気拘束した磁気ブラシ帯電器である請求項21乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項32】 前記導電性磁性粒子の重量平均粒径が、5～45 μm である請求項30又は31に記載の画像形成方法。

【請求項33】 該潜像担持体の表面の移動方向に対して、該現像剤担持体の表面の移動方向は、カウンタ方向である請求項21乃至32のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項34】 該潜像担持体は、円筒形状であり、直径 d_1 を有しており、該現像剤担持体は、円筒形状であり、直径 d_2 を有しており、該直径 d_1 と該直径 d_2 との比 (d_1/d_2) は、1.0～3.0である請求項21乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 該直径 d_1 と該直径 d_2 との比 (d_1/d_2) が1.0～2.2である請求項21乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 前記トナー画像は、該グラフトトナー及び有彩色のカラートナーを有するカラートナー画像である請求項21乃至35のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項37】 前記トナー画像は、該グラフトトナー、シジャントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーを有するフルカラートナー画像である請求項21乃至35のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 該トナー粒子が、重合法によって製造されたトナー粒子である請求項21乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法あるいは静電印刷法などにおいて、電気的潜像の形成及び現像を行う画像形成方法に関し、とりわけ、接触帯電手段によって帯電後、潜像形成及び該潜像形成の現像を行う画像形成方法において、長期にわたって注入帯電性及び現像性の安定した画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、帯電手段及び画像露光手段により感光体上に静電気的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行って可視像(トナー画像)とし、紙などの転写材にトナー画像を転写した後、熱及び/又は圧力により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。この際、転写材上に転写されずに感光体上に残ったトナーはクリーニング工程により感光体上より除去される。

【0003】近年、電子写真感光体の光導電性物質として種々の有機光導電物質が開発され、特に電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能的分離型ものが実用化され、複写機やプリンターやファクシミリなどに搭載されている。このような電子写真装置での帯電手段としては、コロチ放電を利用した手段が用いられていたが、多量のオゾンが発生することからファルトを具備する必要性があり、装置の大型化またはランニングコストのアップの問題点があった。

【0004】このような問題点を解決するための技術として、ローラまたはブレードなどの帯電部材を感光体表面に当接させることにより、その接触部分近傍に狭い空間を形成し所謂ベンジンの法則で解放できるような放電を形成することによりオゾン発生を極力抑えた帯電方法が開発され、この中でも特に帯電部材として帯電ローラを用いたローラ帯電方式が、帯電の安定性という点から好ましく用いられている。

【0005】この帯電は帯電部材から被帯電体への放電によって行われるため、ある閾値電圧以上の電圧を印加することにより帯電が開始される。例えば感光体の厚さが約5 μm の有機光導電性物質を含有する感光体に対して帯電ローラを当接させた場合には、約64.0V以上の電圧を印加すれば感光体の表面電位が上昇し始め、それ以降は印加電圧に対して順に1で線形に感光体表面電位が増加する。以後この閾値電圧を帯電開始電圧 V_{th} と定義する。つまり、感光体表面電位 V_d を得るためには帯電ローラには $V_d + V_{th}$ 以上の電圧が必要とされる以上のDC電圧が必要となる。さらに、環境変動などによって帯電ローラの抵抗値が変動するため、感光体の電位を

(5)

7

厚望の値にすることが難しかった。

【0006】このため、異なる帯電の均一化を図るために特開昭63-149669号公報に開示されるように、所望のVdに相当するDC電圧に $2 \times V_{th}$ 以上のピーク間電圧を持つAC電圧を重ねた電圧を接触帯電ローラに印加するDC+AC帯電方式が用いられる。これは、ACによる電位のなりし効果を目的としたものであり、接触帯電の電位はAC電圧のピークの中央であるVdに収束し、環境変動の如き外乱には影響されにくい。

【0007】しかしながら、このような帯電方法においても、その本質的な帯電機構は、帯電部材から感光体への放電現象を用いているため、先に述べたように帯電に必要とされる電圧は感光体表面電位以上の値が必要とされる。さらに、AC電圧の電界に起因する帯電部材と感光体の振動及び騒音（以下AC帯電音と称す）の発生、及び、放電による感光体表面の劣化などが顕著になり、新たな問題点となっていた。

【0008】特開昭61-57958号公報に開示されるように、導電性保護膜を有する感光体を、導電性微粒子を用いて帯電する画像形成方法がある。この公報には、感光体として $10^{-7} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗を有する半導電性保護膜を有する感光体を用い、この感光体を $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗を有する導電性微粒子を用いて帯電することにより、感光層中に電荷が注入することなく、感光体をムラなく均一に帯電することができ、良好な画像再現を行うことができる旨記載されている。この方法によれば、AC帯電における問題であった振動、騒音は防止できるが、帯電効率に充分ではなく、加えて、転写残トナーを帯電部材である導電性微粒子が引き取ることなどによって帯電部材にトナーが付着し、その結果多数欠け面によって帯電特性の変化が起こる。

【0009】より帯電効率の良い帯電方法としては、感光体へ電荷を直接注入する所謂注入帯電が知られている。

【0010】この帯電ローラ、帯電繊維ブラシ、帯電磁気ブラシなどの接触帯電部材に電圧を印加し、感光体表面にあるトランプ単位に電荷を注入する注入帯電を行う方法は、Japan Hairy 92年論文集P287の「導電性ローラを用いた接触帯電特性」などに記載があるが、これらの方法は、暗所後露光性の感光体に対して、電圧を印加した低抵抗の帯電部材で注入帯電を行う方法であり、帯電部材の抵抗値が十分に低く、更に帯電部材に導電性を持たせる材質（導電フイラーなど）が表面に十分に露出していることが条件になっていた。このため、前記の文献においても帯電部材としてはアルミ箔や、高温環境下で十分抵抗値が下がったイオン導電性の帯電部材が好ましいとされている。本発明者らの検討によれば感光体に対して十分な電荷注入が可能な帯電部材の抵抗値は $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、これ以

8

上では印加電圧と帯電の間に差が生じ始め帯電電位の収束性に問題が生じることがわかっていく。

【0011】しかしながら、このような抵抗値の低い帯電部材を実際に使用すると感光体表面に生じたスズ、ビソールに対して帯電部材から過大なりーク電流が流れ込み、周辺の帯電不良や、ビソールの拡大、帯電部材の通電破壊が生じ易い。

【0012】これを防止するためには帯電部材の抵抗値を $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度以上にすることが必要だが、この抵抗値の帯電部材では先に述べたように感光体への電荷注入性が低下し、帯電が十分に行われないという矛盾が生じてしまう。

【0013】そこで、接触方式の帯電装置もしくは該帯電装置を用いた画像形成方法について上記のような問題点を解消する、即ち、低抵抗の帯電部材では防止することのできなかつた感光体上のビソールリークという肯反した特性を両立させることが望まれていた。

【0014】上述のように、感光体に接触させた帯電部材を用いる画像形成方法においては、帯電部材の汚れ（スベント）による帯電不良により画像欠陥を生じ易く、耐久性に問題が生じる傾向にあり、感光体への電荷注入による帯電においても、帯電部材の汚れによる帯電不良の影響を防止することが多数欠けプリントを可能にするため急務であった。

【0015】そこで、本発明者らが、電荷注入による帯電に用いられる感光体の如き潜像担持体の表面層および、接触帯電部材について、鋭意検討した結果、接触帯電部材の抵抗（B）を $10^4 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、潜像担持体の表面層の抵抗（A）を $10^8 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ にしたとき、十分な帯電性が得られることから、好ましいことを見出した。

【0016】しかしながら、いわゆるフロッタトナーの着色剤として使用されているカーボンブラックの如き導電性のものが、トナー表面に多く偏在したり、遊離したりしている、と、感光体上の潜像電荷が乱されたり、あるいは、転写時に転写電界がトナー表面を介して感光体にリークしたりして、満足な画像が得られないことが判明した。このように転写不良が起ると、特に転写部と帯電部との間に転写残トナーを除去するためのクリーニング手段を有さないリナーレスシステムの場合に顕著である。

【0017】【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した画像形成方法を提供することにある。

【0018】すなわち、本発明の目的は、多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度の変化、および、ライオン再現性の低下の生じない画像形成方法を提供することにある。

【0019】本発明の目的は、鮮明な画像特性を有し、

9

かつ、ヘアートーンのガサツキのない画像形成方法を提供することにある。

【0020】本発明の目的は、環境によらず画像濃度が安定かつカブリのない耐久安定性にすぐれた画像形成方法を提供することにある。

【0021】本発明の目的は、鮮明な画像特性を有し、且つ、耐久安定性に優れた画像形成方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、静電潜像を担持するための潜像担持体に接触帯電手段を接触させて該潜像担持体を帯電する帯電工程、帯電された該潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、トナー粒子を有するトナー及び磁性キャリアを有する二成分系現像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該二成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像担持体に担持されている該静電潜像を該二成分系現像剤のトナーで現像しトナー画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、該潜像担持体の表面層は、体積抵抗値（A）が $10^8 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該トナーが、少なくともと結着樹脂とカーボンブラックを含有し、

①該トナーの重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、②該カーボンブラックの平均一次粒子径が $13 \sim 60 \text{nm}$ であり、かつ、トナー中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたとき $a \leq b$ であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0023】また、本発明は、静電潜像を担持するための潜像担持体に接触帯電手段を接触させて該潜像担持体を帯電する帯電工程、帯電された該潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、トナー粒子を有する一成分系現像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該一成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像担持体に担持されている該静電潜像を該潜像担持体の表面に少なくとも該現像剤担持体に担持されている一成分系現像剤の現像剤層を接触させて現像し現像剤画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、該潜像担持体の表面層は、体積抵抗値（A）が $10^8 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該トナーが、少なくともと結着樹脂とカーボンブラックを含有し、

①該トナーの重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、②該カーボンブラックの平均一次粒子径が $13 \sim 60 \text{nm}$ であり、かつ、トナー中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたとき $a \leq b$ であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0024】本発明者は鋭意検討の結果、特定の物性の

(6)

10

カーボンブラックと特定のアノ系金属化合物を組合せることによりカーボンブラックの分散状態を良好にコントロールでき、トナー表面へのカーボンブラックの偏在あるいは遊離を抑制でき、本発明の如き、 $10^8 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ と比較的低い抵抗値にコントロールされた表面層を有する潜像担持体を使用した際も、トナー表面を介しての潜像電荷のリークがなく、さらに転写電界を受けた際の電界のリークが発生せず、細線再現性に優れ、また、ペタ画像の濃度安定性に優れた画像が達成されることを見出したのである。

【0025】特開平7-064337号公報にもDBP吸油量の小さいカーボンブラックと特定の構造を有する鉄化合物の組合せの記載はあるが、トナーの帯電安定化の効果は認められるものの、本発明の如き比較的低い抵抗値にコントロールされた表面層を有する潜像担持体と組合せた場合、必ずしも満足のものではなかった。この傾向は、トナーを重合法トナーとした場合より顕著になっていく。

【0026】

【発明の実施の形態】従来、カーボンブラックは他の顔料と比較して分散がたい材料であり、特に重合法トナーに適用した場合、重合性単量体中で十分な剪断力がかからないことから均一な分散が非常に困難であった。この課題に対して、本発明者は、特定のアノ系金属化合物と吸油量の小さいカーボンブラックを、好ましくは固体フロッタ存在下で組合せることで解決したのである。

【0027】本発明に用いられるカーボンブラックのようには吸油量が小さいカーボンブラックは、分散が難しく、着色力向上とトナーの帯電特性の両立が難しく、電子写真用トナーにはあまり使用されなかった。

【0028】しかしながら、本発明者は、特定のアノ系金属化合物を分散剤に使用した場合、特に、固体フロッタ存在下で、従来使用されていたカーボンブラックよりもはるかに粒子中での分散性が向上し、なおかつ、トナー表面に存在しにくくなり、逆に従来のカーボンブラックを含有するトナーよりも帯電特性に優れることを見出したのである。

【0029】懸濁重合トナーを製造する際には、顔料を十分に分散させるために、使用する重合性単量体中に少なくとも前記の特定なカーボンブラックと、前記の特定なアノ系鉄化合物を前分散するマスタバッチ工程を行なう。カーボンブラックを重合性単量体に対して、より高濃度で分散することができ、分散液に剪断力により掛け易くなり、カーボンブラックの分散効果が大きくなることから、特に好ましい。このとき、カーボンブラックの吸油量が $30 \sim 100 \text{ml}/100 \text{g}$ にする

と、この効果はより顕著である。

【0030】吸油量が $100 \text{ml}/100 \text{g}$ を超えたとカーボンブラックがトナー表面に存在しやすくなり、特に、高温下でのトナーの転写性向上と、トナーの着色力

向上が困難になる。一方、吸油量が30ml/100g未満の場合には、トナー粒子中のカーボンブラックの分散性が充分ではなく、着色力の低下やトナーの帯電量の低下が生じやすくなる。

【0031】このカーボンブラックの吸油量は、好ましくは30～70ml/100g、さらに好ましくは35～55ml/100gであることが良い。

【0032】本発明に用いられるカーボンブラックは、平均一次粒子径が13～60nm、好ましくは25～55nm、さらに好ましくは25～45nmであることが良い。

【0033】カーボンブラックの平均一次粒子径が13nmよりも小さい場合には、本発明が用いる特定のアノ系金属化合物、さらには固体ワックスを組合せたとしても均一な分散が困難であり、使いこなすのが難しく、さらに非常に微細なため、トナー表面から遊離しやすくなる。一方、平均一次粒子径が60nmより大きい場合は、良好に分散してもトナーの着色力が低くなりすぎ、着色力をあげるために、多量に使用すると、トナーの帯電が低下してしまい使用に適さない。

【0034】本発明においては、カーボンブラックのトナー中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたときa≤b、好ましくはa≤b≤3aであることも一つの特徴である。a>bであるとトナーの導電性が高まり、高温下での帯電が安定となり、カブリ、トナー飛散等が生じやすくなる。

【0035】本発明者の検討によると、トナー粒子の重量に対し、前記カーボンブラックの含有量A〔wt%〕が、好ましくは下記関係

$$3 \leq A/B \leq 4.0$$

$$3 \leq A/B \leq 3.0$$

を満たすことが良い。

【0036】カーボンブラックに対してアノ系金属化合物が少なすぎると、固体ワックス存在下でも分散状態が不安定で着色力が低下しやすいため、さらにトナー表面にカーボンブラックが遊離しやすくなる。

【0037】カーボンブラックに対してアノ系金属化合物が多すぎると、アノ系金属化合物が二次凝集を起こし易く、分散性が低下するとともに、この二次凝集体が重合阻害を起し易く、トナー粒子として取り出すのが困難となる。

【0038】本発明において、トナー粒子の重量に対するカーボンブラックの含有量A〔重量%〕が、好ましくは2～20重量%、より好ましくは3～15重量%、さらに好ましくは5～13重量%であることが、高画像濃度とトナーの帯電安定性、カーボンブラックの均一分散性の点で良い。

【0039】カーボンブラックの含有量Aが2重量%未満の場合には、トナーとしての着色力が低く、高画像濃度が達成できず、20重量%を超える場合には、本発明の長鎖分岐構造を有する固体ワックスを使用しても、カーボンブラックの内部包が達成されず、結果として、カブリ、トナー飛散の抑制等が悪化してしまう。

【0040】本発明において、トナー粒子の重量に対するアノ系金属化合物の含有量B〔重量%〕が、好ましくは0.1～3.0重量%、より好ましくは0.3～2.0重量%、さらに好ましくは0.5～1.5重量%であることが分散液粘度を適正状態に維持して、カーボンブラックの均一分散性を向上させる点で良い。

【0041】アノ系金属化合物の含有量Bが0.1重量%未満の場合には、分散液粘度が上がりすぎに、カーボンブラックの分散性向上効果が発揮されず、3.0重量%を超える場合には、逆に分散液粘度が低下してしまい、やはり、カーボンブラックの分散性向上効果が消失してしまう。

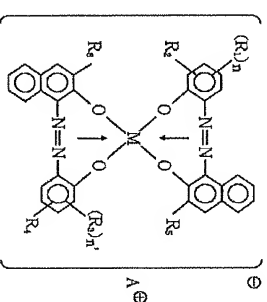
【0042】前述のように、本発明者は、通常使用されなかった吸油量が小さいカーボンブラックを、長鎖分岐構造を有する固体ワックス存在下で特定のアノ系金属化合物と併用することで、従来のカーボンブラックを使用した懸濁重合トナーよりも優れた電子写真特性を得ることに成功したのである。

【0043】本発明で使用するアノ系金属化合物は、下記式(1)で示す構造を有している。

【0044】

【化5】

一般式(1)

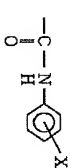


【M】は金属元素を示す。R₁及びR₃は、水素原子、C₁～18のアルキル基、C₂～18のアルケニル基、スルホニアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁～18のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₁及びR₃は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R₂及びR₄は、水素原子又はニトロ基を示し、R₂及びR₄は同じ或いは異なっており、R₅及びR₆は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、アミド基、C₁～18のアルキル基、アルケニル基、スルホニル基、アルコキシ基、アリール

基、カルボキシエステル基又は

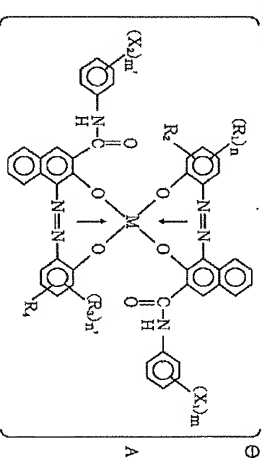
【0045】

【化6】



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R₅及びR₆は、同一或いは異なっており、*

一般式(2)



*A'は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。

【0046】上記一般式(1)で示される化合物において、特に下記一般式(2)の誘化化合物が、本発明の重合性単量体中への分散性及び水系媒体中でトナー表面へ存在しやすく、トナー粒度分布がシャープになる点で好ましい。

【0047】

【化7】

【M】は金属元素を示す。X₁及びX₂は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X₁及びX₂は同じ或いは異なっており、m及びm'は1～3の整数を示し、R₁及びR₃は、水素原子、C₁～18のアルキル基、C₂～18のアルケニル基、スルホニアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁～18のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₁及びR₃は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R₂及びR₄は水素原子又はニトロ基を示し、A'は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。

【0048】前記アノ系金属化合物はトナーにおいて負荷電制御剤としても用いられる。このアノ系化合物は公知の手段により合成できる。

【0049】本発明者の検討によれば、上記一般式(1)で示されるアノ系金属化合物が、重合性単量体中で特定なカーボンブラックの分散性を向上させるメカニズムは以下の通りであると考えている。

【0050】すなわち、本発明のアノ系金属化合物は、重合性単量体に対して適度な濡れ性を有しており、発泡等の問題もないためにカーボンブラックの分散液粘度が安定にコントロールできるために、カーボンブラックを分散させるための製造ラチチュードが広く、短時間で均一な分散状態が達成される。

【0051】前記一般式(2)のアノ系金属化合物の代表的な具体例としては、次のような化合物が挙げられる。

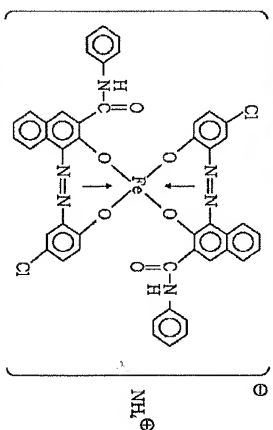
【0052】

【化8】

15

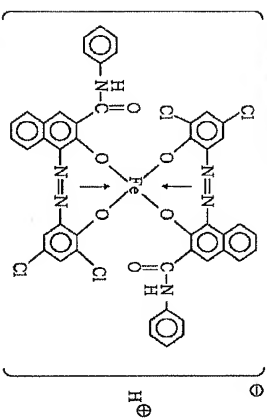
(9)

テノ系鉄錯体化合物 (1)

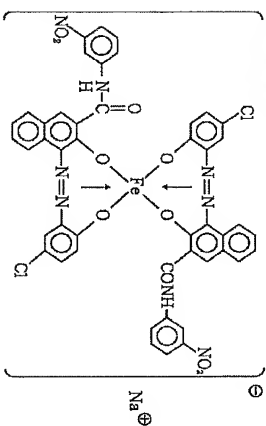


16

テノ系鉄錯体化合物 (2)



テノ系鉄錯体化合物 (3)



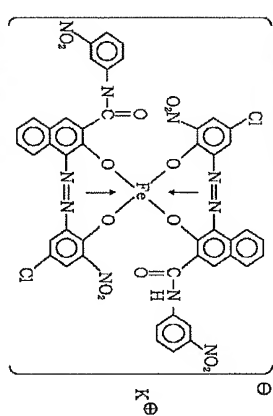
[0053]

[化9]

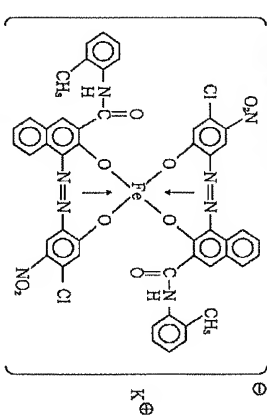
17

(10)

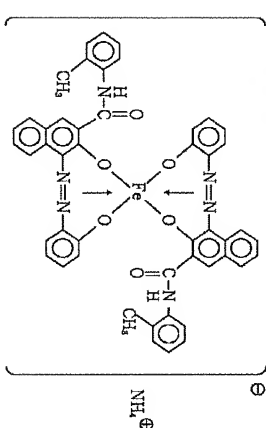
テノ系鉄錯体化合物 (4)



テノ系鉄錯体化合物 (5)



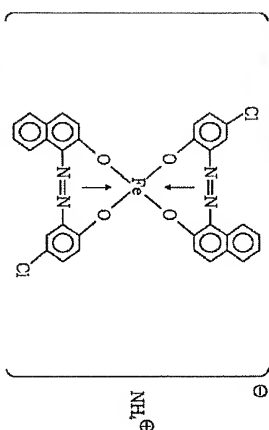
テノ系鉄錯体化合物 (6)



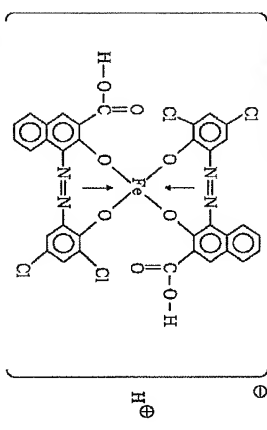
[0054]

[化10]

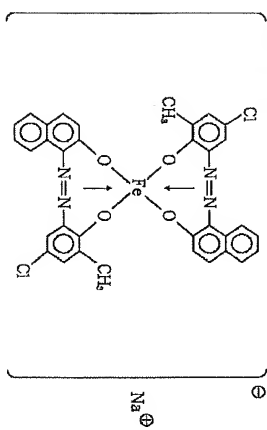
18

19
アゾ系統錯体化合物 (7)

アゾ系統錯体化合物 (8)



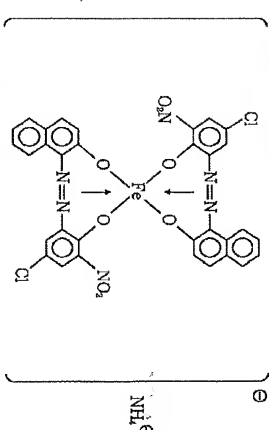
アゾ系統錯体化合物 (9)



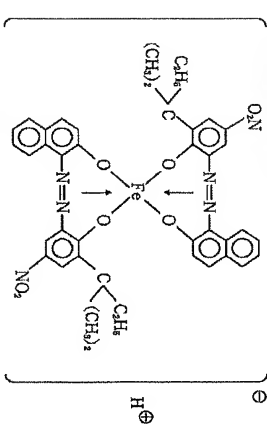
【0055】

【化11】

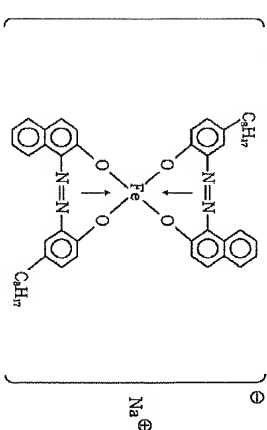
アゾ系統錯体化合物 (10)



アゾ系統錯体化合物 (11)



アゾ系統錯体化合物 (12)



【0056】本発明において、トナー粒子の重量に対する固体ワックスの含有量は、好ましくは0.1～5.0重量%、より好ましくは0.3～3.0重量%、さらに好ましくは0.3～2.0重量%がカーボンブラックの分散状態を安定化させ、内包化を徹底させる点で良い。

【0057】含有量が0.1重量%未満の場合にはカーボンブラックの内包化が不十分で、帯電不良を起こしやすく、カブリやトナー飛散が生じやすくなる。一方、含有量が5重量%を超えるとトナーとしての流動性が悪化し、結果として耐久によりカブリやトナー飛散が発生しやすくなる。

【0058】本発明に用いるトナーには必要に応じてトナーの特性を損わない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばチフロン、ステアリル酸亜鉛、ポリブチルビニルエーテルの如き清剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）、シリカ粒子、シリコーン樹脂粒

子、アルミナ粒子、有機樹脂粒子の如き転写助剤があげられる。

【0059】本発明に用いるトナー粒子の製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法；結着樹脂溶液中に着色剤の如きトナー原料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法；及び結着樹脂を構成し得る重合性単量体に所定材料を混合した後、この懸濁液を重合させることによりトナー粒子を得る重合トナー製造方法；が適用できる。

【0060】その中でも、クリーナーシステムを用いた場合に要求される高い転写効率を達成できる粒径に近いトナー粒子を製造することができ、かつ着色剤を含有していないフリーシユールの生成が生じ難い点で、トナー粒子を重合トナー製造方法で製造することが好ましい。

【0061】本発明において、トナー粒子の重量平均粒

径 (D_d) は、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 9 \mu\text{m}$ であることが高画像濃度と高画像化の両立の点で良い。

【0062】 トナー粒子の重量平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 未満の場合には、トナー飛散、カブリ等の欠陥を生じ、 $10 \mu\text{m}$ を超える場合には、微バンプの再現性の低下あるいは、転写時の飛び散り等が生じ高画像化の妨けとなる。

【0063】 さらに、本発明においては、好ましくは重合法によりトナー粒子を製造するが、この重合過程で、カーボンブラックは前述の通り重合阻害を生じさせ難いことから、生成されるトナー粒子も超微粉やトナー粒子同士の変質した粗粉の含有割合がなく、シャープな粒度分布を有しているものである。

【0064】 このトナー粒子の粒度分布として $4 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が20個数%以下、好ましくは5～15個数%、1.2. $7 \mu\text{m}$ 以上のトナー粒子が1. 5体積%以下、好ましくは0. 1～1. 3体積%であることが、トナーの帯電が均一化して好ましい。

【0065】 $4 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が20個数%より多いと、特に、本発明の一例であるカーリネスシステムに適用した場合、トナーリユースによってカブリが発生しやすくなる。

【0066】 一方、1.2. $7 \mu\text{m}$ 以上のトナー粒子が1. 5体積%より多いと、特に、本発明の一例である中間転写体のシステムに適用した場合、飛び散りが発生しやすくなる。

【0067】 さらに、本発明において、トナー粒子中のカーボンブラックの分散状態は、トナー断面を透過型顕微鏡で観察した際に、カーボンブラックは、結着樹脂中にトナー中央部の方に多く存在し、トナー表面にはあまり存在しないことが望ましい。

【0068】 本発明において、非磁性トナー及び非磁性トナー粒子とは、飽和磁化が $20 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 以下のトナー及びトナー粒子をいう。

【0069】 本発明において、非磁性トナーの体積固有抵抗値は、好ましくは $10^{10} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは $10^{12} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $10^{13} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが長期にわたって、トナーの帯電を安定化させる点で良い。

【0070】 非磁性トナーの体積抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合には、特に高温下においてトナーの帯電が低下しやすく、 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、特に低温下で画像面損比率が2%以下のオリジナル原稿を連続プリントした際、画像濃度が低下しやすくなって好ましくない。

【0071】 本発明においては、前記トナーを形成する際、使用する重合性単量体中に前記カーボンブラックと前記アゾ系金属化合物を前分散するマスタバッチ工程における分散液において、特にカーボンブラックの分散性向が著しい。これは、重合性単量体に対して、カーボンブラックがより高濃度で分散するために粘

度が大きくて、分散効果が大きいためである。さらに、固体ワックスの存在で第2の重合性単量体は希釈しても、カーボンブラックの再凝集が起りにくい。

【0072】 本発明のトナーに用いられる重合性単量体としては、スチレン、 α (m-, p-) -メチルスチレン、 m (p-) -エチルスチレンの如きアクリル系単量体；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸nブチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアрил、(メタ) アクリル酸ベヘニル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸エスチル系単量体；タジエン、イソプレノ；ジクロヘキセン；(メタ) アクリロニトリル；アクリル酸アミドが好ましい。これらは、単独または混合して用いられる。混合して用いる場合には、出版物ポリマーハンドブック第2版I I I -P 139～192 (John Wiley & Sons 社製) に記載の理論ガラス温度 (Tg) が、 $40 \sim 75^\circ\text{C}$ を示すように単量体を適宜組み合わせ用いる。理論ガラス転移温度が 40°C 未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の上昇が好ましくなく、 75°C を超える場合は定着点の上昇をもたらし、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色が不十分となり色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

【0073】 本発明において、トナーの樹脂成分のGPC (ゲルパルメーシジョンクロマトグラフィー) による分子重量分布において、重量平均分子量 (Mw) が、好ましくは5, 000～1, 000, 000、より好ましくは7, 000～500, 000であることが良く、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) が、好ましくは2～100、より好ましくは3～50であることが定着ラヂエーションが広く、トナー帯電付与部材の汚染防止の点で良い。

【0074】 トナーの樹脂成分の重量平均分子量 (Mw) が5, 000未満の場合には、高温側の非アセトン領域が狭くると同時に、トナーの帯電層と内部の汚染が生じやすく、トナーの帯電不良が生じやすい。1, 000, 000を超える場合には、定着性が悪化してしまふ。

【0075】 さらに、トナーの樹脂成分のMw/Mnが2未満の場合には、定着可能温度領域が極端に狭くなり、100を超える場合には、フルカラー画像に適用した場合、ブラック画像が沈んだ感じで違和感が生じ、好ましくない。

【0076】 本発明に用いられるアゾ系金属化合物は、荷電制御剤としての機能も有しているが、さらに別の荷電制御剤を併用しても良い。この併用しても良い荷電制

御剤としては、公知のものが利用できる。具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリウムアレーン等が挙げられ、ボジ系として四級アゾモニウム塩、鼓四級アゾモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

【0077】 本発明において、熱定着時の定着部材に対する離型性をよくする目的で、トナー粒子中にさらに炭化木系系化合物である固体ワックス成分を、離型剤の機能を兼ねて用いることが好ましい。本発明に離型剤として好ましく用いられるワックス成分としては、エスチルワックス及びこれらの変性物 (例えば、酸化物やグラフト処理物)、高級脂肪酸及びその金属塩、アミドワックスがあげられる。これらワックス類は環状法 (J I S K 2531) による軟化点が $40 \sim 130^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 120^\circ\text{C}$ を有するものが良い。このワックス成分の軟化点が 40°C 未満の場合にはトナーの耐アロッキング性及び保形性が不十分であり、 130°C を超える場合には離型性の効果が不十分となる。

【0078】 本発明においては、長鎖アルキル基を有するエスチルワックスが好ましく使用でき具体的には、下記的一般式を満足するエスチルワックスが好適である。

【0079】

【化12】



〔上記式中、 R_1 及び R_2 は炭素数15～45を有する炭化水素基を夫々示す〕

【0080】 更に、本発明においては、上記式で示されるエスチル化合物を含有し、且つ、トータル炭素数で同一であるエスチル化合物が $50 \sim 95$ 重量%の範囲で含有されているエスチルワックスからなるワックス組成物を使用することが、特に好ましい。

【0081】 本発明においては、トータル炭素数が同一のエスチル化合物の含有量を、下記に説明するガスクロマトグラフィ法 (GC法) によって測定した。

【0082】 本発明においては、GC-17A (島津製作所製) を用いてガスクロマトグラムを測定した。その際、予めトルエンに1重量%の濃度で溶解させた溶液を測定材料とし、その1マイクロリットルをオンカラムインジェクターを備えたGC装置に注入する。カラムは、 0.5 mm 径 $\times 10 \text{ m}$ 長の Ultra Alloy-1 (HT) を用いた。カラムは、初期温度を 40°C とし、そこから $40^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温スピードで 200°C まで昇温させ、更に $15^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温スピードで 350°C まで昇温させ、次に $7^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温スピードで 450°C まで昇温させた。キャリアガスは、Heガスを 50 kPa の圧力条件で流した。化合物種の同定をする場合には、別途炭素数が既知のアルカンを注入し、上記と同一

の流出時間で測定し、得られたガスクロマトグラム同士を比較することや、ガス化成分をマスタバッチトグラフィーへと導入すること等の方法で構造を同定した。また、炭素数が同一のエスチル化合物の含有量は、クロマトグラムの総ピーク面積に対する各ピーク面積の比を求めることで、夫々を算出した。

【0083】 本発明において、長鎖アルキル基を有するエスチルワックスとして特に好ましく用いられるエスチルワックスは、高級アルコール成分と同じく、高級カルボン酸成分から合成されるのが一般的である。これら高級アルコールや高級カルボン酸成分は、通常天然物から得られることが多く、一般的には、偶数の炭素数を有する混合物から構成されている。これら混合物をそのままエスチル化した場合は、目的とするエスチル化合物の他に各種の類似構造物を持つ副生成物が副生するため、トナーの各特性に悪影響を及ぼし易い。このため、本発明においては、原料や生成物を溶剤抽出や減圧蒸留操作を用いて精製することによって得られるエスチルワックスを使用することが好ましい。

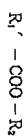
【0084】 また、上記したガスクロマトグラフィ法による測定において、トータル炭素数が同一のエスチル化合物の含有量が50重量%未満のものは、複雑な結晶多形や凝固点降下を生じするため、トナー中に含有させた場合には、主としてトナーの耐アロッキング特性や現像剤に接着を及ぼす原因の1つとなり易い。更に、本発明においては、上記したようなエスチル化合物を使用した場合には、所定のトナーの流動性が得られにくく、また、キャリア粒子や感光体表面にエスチルワックスに起因するアタミシが生じ易いので、トナーの静電帯電量が低下し、充分な静電帯電量を継続して得ることが困難となる。

【0085】 従って、本発明においては、エスチルワックス中に、トータル炭素数が同一のエスチル化合物が、好ましくは5～95重量%、さらに好ましくは60～95重量%の範囲で含まれているものを使用するとよい。更に、本発明においては、エスチルワックス中に一含有(含有されているトータル炭素数が同一のエスチル化合物と、トータル炭素数が炭素数に対して±2の範囲にあるエスチル化合物とを含めたエスチル化合物の総含有量が、好ましくは80～95重量%、より好ましくは90～95重量%であるものを使用するとよい。

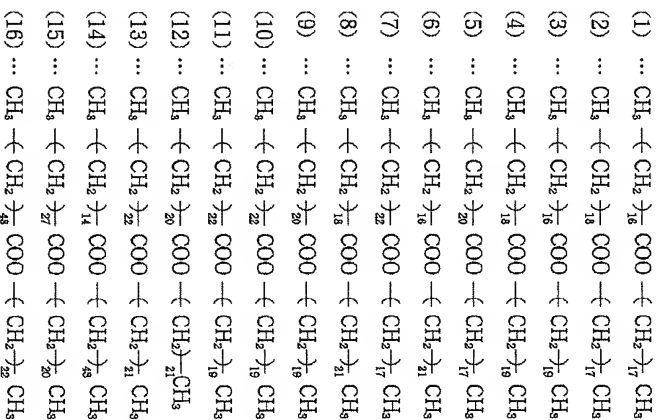
【0086】 本発明においてのトナーを構成する際に最も好ましいエスチルワックスは、下記一般式で表される特に2種の炭素数が4であるエスチル化合物が、エスチルワックス中に50～95重量%程度含まれているものである。

【0087】

【化13】



27
(15)
[式中、R¹ 及びR² は炭素数15～45の直鎖状長鎖のアルキル基を示す]
[0088]更に、上記式で表されるエステル化合物のR¹ 及びR² が、飽和炭素基、より好ましくはアルキル基、さらに好ましくは直鎖状のアルキル基である化合物であることが好ましい。特に、R¹ が炭素数1 *
28
* 5～45の直鎖状のアルキル基であり、R² が炭素数16～44の直鎖状のアルキル基であるエステル化合物が好ましい。このようなものとしては、具体的には、例えば、以下のエステル化合物が挙げられる。
[0089]
[化14]
総炭素数



[0090] 本発明のトナーにおいて使用する上記のようなエステル化合物を有するエステルワックスとしては、ASTM D3418-8に準じて吸熱曲線を測定した場合に、該吸熱曲線の主体極大ピーク（メインピーク）値の温度（以下、「融点」と呼ぶ）が、40～90℃、より好ましくは55～85℃の範囲にあるものが、トナーの低温定着性、耐オフセット性の向上を図る上で好ましい。
[0091] 即ち、融点が40℃未満であるエステルワックスは、エステルワックスの自己凝集力が弱いため、結果として、トナーの耐高温オフセット性を低下させる傾向がある。一方、融点が90℃を超えるエステルワックスは、直接重合方法によりトナー粒子を得る場合においては水系媒体中で良好に造粒及び重合を行うため、融点が高いと造粒中にエステルワックスが析出してきてしまい、粒度分布のシャープな造粒が困難になる傾向がある。
29
(16)
硬度が0.5未満のエステルワックスを用いた場合には、定着器の圧力依存性及びプロセススピード依存性が大きくなり、耐高温オフセット性能が低下し易くなる。他方、硬度が5.0を超える場合には、トナーの保存安定性が低下し、また、エステルワックス自身の自己凝集力も小さいため、耐高温オフセット性が低下する傾向がある。
[0094] 本発明で使用するエステルワックスは、重量平均分子量（Mw）が200～2,000、数平均分子量（Mn）が150～2,000であることが好ましく、より好ましくはMwが300～1,000、Mnが250～1,000であるものが好ましい。即ち、Mwが200未満であり、Mnが150未満のエステルワックスを使用した場合には、トナーの耐オフセット性が低下すると共に、低分子量成分が表面に存在し易くなり、トナーの流動性が低下する。一方、Mwが2,000を超え、Mnが2,000を超えるエステルワックスを使用した場合には、トナーを製造する場合に造粒性が阻害され、トナーの合が生じやすくなる。
[0095] 本発明において、ワックスの分子量分布はGPCにより次の条件で測定した。
[0096]（GPC測定条件）
装置：GPC-150C（クオーター社製）
カラム：GMH-HT30cm2連（東ソー社製）
温度：135℃
溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1%アイソノール添加）
流速：1.0ml/min
試料：0.15%の試料を0.4ml注入
[0097] 以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用した。更に、Mark-Houwink相対度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出した。
[0098] 本発明において、グラフトトナーは、前述の重合性単量体の重合によって合成された樹脂に加えて他の樹脂を含有することができる。
[0099] このような他の樹脂をさらに含有するグラフトトナー粒子は、重合法によるグラフトトナー粒子の製造過程において、少なくとも重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系金属化合物と共に、この調製された重合性単量体組成物を重合することによって製造することができる。
[0100] 例えば、水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起すため使用することができないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリニル基、ニトリル基の如き親水性官能基含有の重合性単量体成分をトナー粒子中に導入する時には、これらとスチレンあるいはエチレンの如きビニル化合物とのラジ

30
[0102] この極性官能基を含む高分子重合体の含有量が1重量%未満の場合には、内包化させたワックスがトナー表面に出て離型効果を発揮するには少な過ぎ、20重量%を超える場合には、ワックスを内包させるのが難しくなり、結果としてトナー帯電付与部材の汚染が早くなり好ましくない。
[0103] この極性官能基を含む高分子重合体の重量平均分子量は、5,000以上が好ましく用いられる。重量平均分子量が5,000未満、特に4,000を下回ると、極性官能基を含む高分子重合体が表面付近に集中し易い為、現像性や耐オフセット性に悪い影響が生じ易くなり好ましくない。
[0104] 重合性単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の高分子重合体を重合性単量体組成物中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、より耐オフセット性の高いトナーを得ることが出来る。
[0105] 本発明において重合法によりトナー粒子を製造するために用いられる重合開始剤としては、例えば、2,2'-アソビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アソビスイソブチロニトリル、1,1'-アソビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2,2'-アソビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アソビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はアゾ系系重合開始剤；ベンゾイルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジソノペルオキシド、4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化化合物系重合開始剤が用いられる。
[0106] この重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には重合性単量体に対し0.5～2.0重量%であることが、トナーの分子量分布を制御し、かつ反応条件のラチチュードを広げることから好ましい。重合開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合し

利用される。

【10107】 トナー粒子を重合法で製造する際に、重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤を更に添加してトナー粒子を製造することも可能である。

【10108】 本発明において、重合工程に用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、ヒドロキシボクサイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フエライト等が挙げられる。有機系化合物としては例えばビニルアルコール、セラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が相互に分散させて使用される。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2～10重量部を使用することがシャープな粒度分布を達成し、かつトナー粒子を合一させることから好ましい。

【10109】 これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散剤を得るために、分散媒中にて高速撹拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速撹拌下において、リン酸トリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで無機重合方法に好ましい分散剤を得ることができる。これら分散剤の微細化のため0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

【10110】 本発明に係るフラスコトナー粒子は、以下の如き製造方法によって具体的に製造することが可能である。

【10111】 重合性単量体中にカーボンフラスコ及びビア系金属化合物、さらに必要に応じて荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー又はメダイア分散機のような混合装置によって均一に溶解又は分散せしめて重合性単量体組成物を調製する。この調製された重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の撹拌機またはホモミキサー又はホモジナイザーの如き混合装置により分散せしめる。好ましくは重合性単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように撹拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤的作用により、粒子状態が維持さ

れ、且つ粒子の沈降が防止される程度の撹拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明のトナーを用いた画像形成方法における耐久向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物を除去するために重合反応後半、又は、重合反応終了後に一部水系媒体を留置しても良い。重合反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄し、ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【10112】 本発明のフラスコトナー粒子の製造方法においては、前述した通り、トナー粒子中でのカーボンフラスコの分散性を向上させるために、マスタバッチ工程を経て重合性単量体組成物を調製する。

【10113】 具体的に、第1の重合性単量体100重量部に対して、好ましくは10～40重量部、より好ましくは10～25重量部のカーボンフラスコ及び好ましくは0.2～5重量部、より好ましくは0.5～3重量部のアノ系金属化合物を混合して分散させることにより、重合性単量体に対してカーボンフラスコを非常に高濃度にして混合できるため、分散液の粘度が高まり、混合時のシエラが充分にかかると、アノ系金属化合物による分散効果との組合わせで、カーボンフラスコの分散性を飛躍的に向上させることができる。

【10114】 カーボンフラスコの混合量が10重量部未満の場合には、アノ系金属化合物を使用したとしても分散液の粘度が小さく、十分な分散は達成しない。一方、40重量部を超える場合には、分散液の粘度をコントロールしすぎくなり、結果として分散が不均一になりやすい。

【10115】 アノ系金属化合物の混合量が0.2重量部未満の場合には、分散液の粘度を高める効果が不十分であり、一方、5重量部を超える場合には、逆にまた粘度が低下してしまい分散が不均一になりやすい。

【10116】 この第1の重合性単量体、カーボンフラスコ及びアノ系金属化合物、必要に応じてフラスコ成分及び/又は荷電制御剤を含有する(マスタバッチ)分散液の粘度は、好ましくは100～2000センチポイズ、より好ましくは150～1600センチポイズであることが良い。

【10117】 この分散液の粘度が100センチポイズ未満の場合には、粘度が低すぎ分散のシエラがからず、カーボンフラスコの均一分散が難しくなる。一方、2000センチポイズを超える場合には、粘度が高すぎ、均一な分散状態が維持しにくくると同時に、排出も悪化し、生産性が低下してしまう。

【10118】 この分散液を第2の重合性単量体及びさらに本発明の第1のフラスコ成分、極性官能基を含む高分子重合体、荷電制御剤、重合開始剤及び第2の固体フッ

クスを含むその他の添加剤と混合して重合性単量体組成物を調製する。

【10119】 この分散液100重量部に対する第2の重合性単量体の混合量は、好ましくは20～100重量部、より好ましくは30～70重量部であることが、マスタバッチ成分の第2の重合性単量体への均一分散性の点で良い。

【10120】 この第2の重合性単量体の混合量が20重量部未満の場合には、均一に分散するまでに時間を要し、100重量部を超える場合には、カーボンフラスコの再凝集等が生じやすくなり、やはり均一分散に時間がかかってしまう。

【10121】 この重合性単量体組成物中での重合性単量体組成物の重量に対するカーボンフラスコの含有割合は、好ましくは2～20重量%、より好ましくは3～15重量%であることがトナーの着色力及びトナーの帯電安定化の点で良い。

【10122】 重合性単量体組成物中でのカーボンフラスコの含有割合が、2重量%未満の場合には、高画像濃度を達成するのが難しくなり、20重量%を超える場合には、特に高温下でのトナーの帯電が低くなりやすい。

【10123】 この重合性単量体組成物中での重合性単量体組成物の重量に対するアノ系金属化合物の含有割合は、好ましくは0.1～3.0重量%、より好ましくは0.2～2.0重量%であることが分散液粘度を適正状態に維持して、カーボンフラスコの均一分散性を向上させる点で良い。

【10124】 重合性単量体組成物中でのアノ系金属化合物の含有割合が0.1重量%未満の場合には、分散液粘度が上がりすぎ、カーボンフラスコの分散性向上効果が発揮されず、3.0重量%を超える場合には、逆に分散液粘度が低下してしまい、やはりカーボンフラスコの分散性向上効果が消失してしまう。

【10125】 次に、本発明に係る各種測定方法について説明する。

【10126】 (1) カーボンフラスコのDBP吸油量の測定

JIS 4656/1に準じて測定する。

【10127】 (2) カーボンフラスコの窒素吸着による比表面積の測定

JIS 4652に準じて測定する。

【10128】 (3) カーボンフラスコの塊発分の測定

JIS 1126に準じて測定する。

【10129】 (4) カーボンフラスコの平均一次粒子径、およびトナー中の凝集粒子径の測定方法

透過型顕微鏡で、トナーの断面を50.000倍の倍率で拡大写真を取り、一次粒子100個および凝集粒子30個を無作為に選択し、平均一次粒子径を算出し、凝集粒子径を測定する。

【10130】 (5) トナーの重量平均粒径(D₄)及び

4.0 μm 以下のトナー粒子の個数%及び10.1 μm 以上のトナー粒子の体積%の測定

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンタTAA-11あるいはコールターマルチサイザー11(コールター社製)を用いて測定可能であるが、本発明においては、個数分布、体積分布を出力するインフュージョン(NEC製)及びPC9801バーンコンピューター(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、1 SOTON R-11(コールターサイエントフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解液を撹拌100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5mlに加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして100 μm アパーチャーを用いて、2 μm 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布を算出した。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準(各チャンネルの代表値をチャンネル毎の代表値とする)の重量平均粒径(D₄)及び個数分布から求めた4.0 μm 以下のトナー粒子の個数%及び体積分布から求めた10.1 μm 以上のトナー粒子の体積%を求めた。

【10131】 (6) トナー粒子の樹脂成分及び極性官能基を含む高分子重合体のGPCによる分子重量分布

トナー粒子の樹脂成分及び極性官能基を含む高分子重合体の具体的なGPCの測定方法としては、予めトナー粒子をソックスレー抽出器を用いてトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留せしめ、必要により、トナー粒子に添加するフッ素は溶解するが、樹脂成分は溶解し得ない有機溶剤、例えばクロロホルムを加え十分洗浄を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に溶解した溶液をポア径が0.3 μm の耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをクオーターズ社製150CCを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子重量分布を測定する。

【10132】 得られた分子重量分布から重量平均分子重量(M_w)及び数平均分子重量(M_n)を算出する。

【10133】 本発明に用いられる帯電部材としては、導電性磁性粒子を用いた導電性磁性フラスコ、導電性繊維を用いた導電性繊維フラスコ、導電性ローラの如き、いかなる形態であっても構わない。しかしながら、クリナーレスのシステムに適用するためには、導電性磁気フラスコあるいは導電性繊維フラスコが好ましく、さらに、環境によらず耐久を含めて帯電を安定化するためには、導電性磁気フラスコがより好ましい。

【0134】本発明に好ましく用いられる導電性磁気ア
ラジ帯電器としては、非磁気スリープと、スリープに内
包したマグネットと、このマグネットの威力によりスリ
ープ上に磁気拘束された導電性磁気粒子とを有するもの
である。

【0135】上記帯電用磁気粒子の重量平均粒径は5～
45 μ m、より好ましくは10～45 μ m、さらに好ま
しくは20～40 μ mが良い。

【0136】帯電用磁性粒子の重量平均粒径が5 μ mよ
り小さい場合、帯電性は良好であるが、磁気拘束力が低
下し、結果として導電性磁気アラジ帯電器から離脱した
帯電性磁性粒子が潜像保持体表面にも付着した状態で現
像工程に行ってしまうことから、現像容器への帯電用磁
性粒子の混入が生じ、現像時に静電潜像を乱す原因とな
ることがある。帯電用磁性粒子の重量平均粒径が45 μ
mより大きいと、帯電用磁性粒子によるアラジの層が粗
い状態となり、帯電ムラが生じやすく、画質劣化が起き
やすくなる。

【0137】本発明に用いられる帯電部材の体積抵抗値
は、107～1011 $\Omega\cdot$ cm、好ましくは107～109
未満 $\Omega\cdot$ cmであることが良い。

【0138】帯電部材の体積抵抗値が10⁹ $\Omega\cdot$ cm未
満の場合には、帯電部材たる磁性粒子が潜像保持体へ付
着するのを防止するのが困難になる。帯電部材の体積抵
抗値が1011 $\Omega\cdot$ cmを超える場合には、特に低温下
において、潜像保持体への帯電付与能が低下して、帯電不
良が生じやすくなる。

【0139】さらに、帯電用磁性粒子は、コア材表面に
表面層を設けるとより好ましい。このような表面層とし
ては、シランカップリング剤、チタニウムカップリング剤の
如きカップリング剤、導電性樹脂あるいは導電性微粒子
を含有する樹脂（保ましくはフッ素系樹脂、シリコン
系樹脂）が挙げられる。

【0140】本発明に特に好ましく使用されるカップリ
ング剤としては、疎水基部分に、炭素原子が6個以上直
鎖状に連なる構成を含むものである。この構成を含むこ
とによる効果としては、摩擦帯電的な面では、アルキル
基の電子供与性により、特に摩擦帯電においてマイナス
極性を無理なく付与することが可能となる。さらに、アル
キル基は比較的酸化に強く、帯電用磁性粒子同士の溜
まりによる機械的あるいは熱的な劣化に對しても強い。更
に、長鎖であるとして前記の機械的あるいは熱的な負荷に對
して、分子鎖が切断されたとしても、残存部分はアルキル
基であるから摩擦帯電性という観点からは、長期におた
り変化の少ない構成である理由と考えられる。

【0141】この観点からアルキル基は、炭素数6個以
上好ましくは8個以上連なることが必要であり、30個
以下までは可能と考えられる。アルキル基の炭素数が3
0個を超えると、溶剤に不溶となる傾向にあり、帯電用
磁性粒子表面に均一に処理することが難しくなり、さら

に、処理された帯電用磁性粒子の流動性が悪化し、帯電
性が不均一となる傾向にある。

【0142】カップリング剤の処理量としては、帯電用
磁性粒子に対し、好ましくは0.0001乃至0.5重量%、
より好ましくは0.001乃至0.2重量%が良い。

【0143】カップリング剤の処理量が0.0001重
量%より少ないとカップリング剤の効果が現れにく
い。カップリング剤の処理量が0.5重量%を超えると
帯電用磁性粒子の流動性が悪化する傾向にある。

【0144】本発明においては、基本的に帯電用磁性粒
子の表面は、カップリング剤のみにて構成されることが
望ましいが、微量の樹脂成分をコートすることも可能で
ある。この場合、カップリング剤の量に比して、同等程
度の量が好ましい。

【0145】本発明に用いられるカップリング剤として
は、疎水基部分に、炭素原子が6個以上直鎖状に連なる
構成を含むのであれば、中心元素は、特に選ばれな
い。中心元素としては例えばチタン、アルミニウム、珪
素及びシリコンが挙げられる。

【0146】本発明におけるカップリング剤とは、同一
分子内に加水分解可能な加水分解基と疎水基を有し、珪
素、アルミニウム、チタン、シリコンの如き中心元
素に結合している化合物を示す。

【0147】加水分解基としては、たとえば、比較的親
水性の高い、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、
フトキシ基の如きアルコキシ基、アクリロキシ基、メタ
クリロキシ基、ハロゲン、それらの変性体も用いられ
る。

【0148】疎水基としては、その構造中に炭素原子が
6個以上直鎖状に連なる構成を含むものであればよく、
中心元素との結合形態においては、カルボキシル、ア
ル、アルコキシ、スルホン酸エステル、燐酸エステルあ
るいはダイレクトに結合しているもよい。更にその構造
中に、エーテル結合、エポキシ基、アミノ基の如き官能
基を含んでもよい。

【0149】さらに本発明の二成分系現像剤を構成する
現像用キヤリアとして従来好ましく用いられている炭粉
キヤリア、或いは、銅ー亜鉛ーフェライト及びニッケル
ー亜鉛ーフェライトの如きフェライトキヤリアを使用す
ると、前述した通り潜像保持体上に形成されている静電
潜像が乱されてしまう。

【0150】本発明に用いられる現像用キヤリアの体積
抵抗値は、10⁹～1015 $\Omega\cdot$ cm、好ましくは1013
超～1015 $\Omega\cdot$ cmであることが良い。

【0151】現像用キヤリアの体積抵抗値が10⁹ $\Omega\cdot$
cm未満の場合には、抵抗が低いために、現像領域で現
像バリエーションが起る潜像が乱されてしまう。現像用
キヤリアの体積抵抗値が1015 $\Omega\cdot$ cmを超える場合に
は、キヤリア自身がチャージアップしてしまい、補給ト

ナーの帯電付与能が低下しやすくなる。

【0152】従って、本発明に用いられる現像用キヤリ
アとしては、キヤリアコアの表面を樹脂で被覆した樹脂
コートキヤリアが好ましい。キヤリアコアとしては、重
合法によって製造されるマグネタイト含有重合法樹脂キ
ヤリアコアが好ましい。

【0153】重合法樹脂キヤリアコアとしては、Fe₃
O₄の他に、金属酸化物として、Fe₂O₃、Al₂O₃、
SiO₂、CaO、SrO、MgO、MnOまたはそれ
らの混合物を含有するのが好ましい。Fe₃O₄量として
は、すべての酸化物基準で0.2～0.8（重量比）で
あることが好ましい。

【0154】重合法樹脂キヤリアコアとしては、その製
法上、形状が球状になりやすく、かつジャーナな粒度分
布が達成できるので、それ故、フェライトキヤリアコア
よりも小粒径化しても、キヤリアの感光体への付着に對
しては有利である。したがって重合法樹脂キヤリアコア
の50%粒径は10～45 μ m、好ましくは15～40
 μ mを有することが良い。

【0155】更に、本発明で使用する重合法樹脂キヤリ
アコアに含有される金属酸化物は、親油性処理されてい
ることが金属酸化物微粒子の脱離を防止する上で好まし
い。親油性処理された金属酸化物は、バインダー樹脂中
に分散させコア粒子を形成する場合、均一でかつ高密度
でバインダー樹脂中に取り込まれることが可能となる。
特に、重合法でキヤリアコア粒子を形成する場合は球形
で表面が平滑な粒子を得る上で重要である。

【0156】親油性処理はシラン系カップリング剤、チ
タネート系カップリング剤、アルミニウムカップリング
剤の如きカップリング剤や種々の界面活性剤を表面処理
することが好ましい。

【0157】特にシランカップリング剤、チタネート系
カップリング剤、あるいは界面活性剤群の中から選ばれ
る1種以上のもので表面処理することが好ましい。

【0158】シラン系カップリング剤としては、疎水性
基、アミノ基あるいはエポキシ基を有するものを用いる
ことができる。疎水性基をもつシラン系カップリング剤
として例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエ
トキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシ）シラン等
を挙げることができる。アミノ基をもつシラン系カップ
リング剤としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシ
ラン、 γ -アミノプロピルビス（メトキシジエトキシシ
ラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミ
ノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、
N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルビス（メ
トキシシラン、N- γ -エチル- γ -アミノプロピル
リメトキシシラン）が挙げられる。エポキシ基をもつシ
ラン系カップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピ
ルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピル
トリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘ

キシリ）トリメトキシシランが挙げられる。

【0159】チタネート系カップリング剤としては、例
えば、イソプロピルトリイソシアロイルチタネート、
イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネ
ート、イソプロピルトリ（ジオクチルピロホスフェー
ト）チタネートを挙げることができる。

【0160】界面活性剤としては、市販の界面活性剤を
使用することができる。

【0161】本発明に用いられるキヤリアにおいて、キ
ヤリアコアの表面を被覆する被覆樹脂としては、特定の
架橋性シリコーン樹脂あるいはフッ素樹脂とアクリル樹
脂との共重合体が好ましく使用でき、特に好ましくは、
加水分解反応基を有し、加水分解反応により硬化が促進
する架橋性シリコーン樹脂が良い。

【0162】さらに、本発明において用いる現像用キヤ
リアは、50%粒径（マジンゲン）が好ましくは20～
50 μ m、より好ましくは20～45 μ mであること
が、ベタ画像の均一性及び微小ポイントの再現性の点で良
い。本発明において50%粒径とは、体積基準の中央累
積値（50%）の粒径を言う。

【0163】現像用キヤリアの50%粒径が50 μ mよ
り大きい場合には、ベタ画像の均一性及び微小ポイントの
再現性が低下する傾向にある。現像用キヤリアの50%
粒径が50 μ m未満であるとして、現像用キヤリアが感光体
へ付着し易くなり、感光体に傷等が発生し、画像劣化の
原因となる。

【0164】さらに、本発明において、良好な現像特性
の効果をもより一層効果的にするためには、現像用キヤリ
アの見掛け密度は好ましくは1.2～3.2g/cm²、より好ま
しくは1.5～2.8g/cm²であること
が良い。

【0165】現像用キヤリアの見掛け密度が上記範囲の
下限値より小さいと、キヤリア付着が発生し易くなる。
現像用キヤリアの見掛け密度が上記範囲の上限値より大
きいと二成分系現像剤の循環が悪くなり、トナー飛散が
発生し易くなるだけでなく、画質劣化も早まってしまう。

【0166】さらに、本発明で用いられる現像用キヤリ
アは、飽和磁化が20～65Am²/kg、トナーおよ
びキヤリアを現像スリープ上に良好に搬送保持するため
に、好ましくは20～45Am²/kgの磁性特性を有
することが、現像用の磁性キヤリアによって形成される
磁性アラジの層における現像用キヤリアの密度が高まる
ことから、ベタ画像の均一性及び細線再現性の点で、よ
り好ましい。

【0167】現像用キヤリアの飽和磁化が20Am²/
kg未満の場合には、潜像保持体にキヤリアが付着しや
すくなる。現像用キヤリアの飽和磁化が65Am²/kg
を超える場合には、種立ちが固く詰った状態となり、
階調性や中間調の再現が低下する。

【0168】上記の通り、現像用キヤリアの50%粒径は、現像特性の点では20乃至50 μm であることが好ましいが、このよな粒径の小さい現像用キヤリアは、以下の理由で、本発明で用いられる体積抵抗値が低い表面電を有する潜像担持体を用いる画像形成方法においては、現像時に潜像担持体に形成されている静電潜像を乱し易い傾向にある。

【0169】すなわち、現像用キヤリアの粒径が小さくならすと、この現像用キヤリアによって形成される磁気ブラジの態が緻密になり、潜像担持体の表面に対する磁気ブラジとの接触点が増えることから、現像時に現像スリーフに印加する現像バイアスによる潜像担持体表面への電荷の注入現象が生じ易くなるからである。

【0170】さらに、現像用キヤリアは、飽和磁化20 \sim 45Am²/kgの磁気特性を有することが、現像特性の点では好ましいが、このような磁気特性を有する現像用キヤリアは、現像用キヤリアによる磁気ブラジの態における現像用キヤリアの密度が高まり、潜像担持体の表面に対する磁気ブラジとの接触点が増えることから、上記と同様の理由により、現像時に潜像担持体に形成されている静電潜像を乱し易い傾向にある。

【0171】しかしながら、本発明においては、現像用の磁性キヤリアの体積抵抗値は高いので、現像時の潜像担持体の表面に対する電荷の注入現象を抑制することが可能であり、上記の特定な50%粒径及び特定磁気特性を有するキヤリアの使用を可能にしたものである。

【0172】本発明において、キヤリアとトナーを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は二成分系現像剤中のトナー濃度として、1 \sim 15重量%、好ましくは3 \sim 12重量%、さらに好ましくは5 \sim 10重量%にすると通常良好な結果が得られる。

【0173】トナー濃度が1重量%未満では画像濃度が低くなる傾向にある。トナー濃度が15重量%を超えるとかブリや機内飛散を増加せしめ、二成分系現像剤の耐用寿命を短める。

【0174】本発明において、一成分系現像剤を用いて画像形成を行う場合は、上記キヤリアの機能を、現像剤担持体に持たせる。

【0175】本発明に用いられる現像剤担持体の表面層の体積抵抗値は、10⁹ \sim 10¹⁵ $\Omega\cdot\text{cm}$ 、好ましくは10¹⁰ \sim 10¹⁵ $\Omega\cdot\text{cm}$ であることが良い。

【0176】現像剤担持体の表面層の体積抵抗値が10⁹ $\Omega\cdot\text{cm}$ 未満の場合は、抵抗が低いために、現像領域で現像バイアスが注入されて潜像が乱れてしまう。現像剤担持体の表面層の体積抵抗値が10¹⁵ $\Omega\cdot\text{cm}$ を超える場合には、トナーの現像性が極端に悪化し、画像濃度ムラが生じやすくなる。

【0177】本発明のトナーを使用する現像方法としては、例えば図1に示すような現像手段を用い現像を行うことができる。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気

ブラジが潜像担持体、例えば、感光ドラム1に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーフ）11と感光ドラム1の距離（S-D間距離）Bは100 \sim 800 μm であることがキヤリア付着防止及びポット再現性の向上において良好である。100 μm より狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、800 μm を超えると磁場Sからの磁力線が広がり磁気ブラジの密度が低くなり、ポット再現性に劣ったり、磁性トナーキヤリアを拘束する力が弱まりキヤリア付着が生じやすくなる。

【0178】交番電界のピーク間の電圧は300 \sim 3000Vが好ましく、周波数は500 \sim 10000Hz、好ましくは1000 \sim 7000Hzであり、それぞれプロセスにより適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形状、断続的な交番電界等種々選択して用いることができる。印加電圧が300Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。また、5000Vを超える場合には磁気ブラジを介して、潜像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0179】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（Vback）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿化にできる。Vbackは、現像システムにもよるが200V以下、より好ましくは150V以下が良い。

【0180】コントラスト電位としては、十分画像濃度が出るように100V \sim 400Vが好ましく用いられる。

【0181】周波数が500Hzより低いと、プロセススピードにも関係するが、静電荷像担持体に接触したトナーが現像スリーフに戻される際に、十分な振動が与えられずカブリが生じやすくなる。10000Hzを超えると、電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0182】本発明の現像方法で重要なことは、十分な画像濃度を出し、ポット再現性に優れ、かつキヤリア付着のない現像を行うために現像スリーフ11上の磁気ブラジの感光ドラム1との接触幅（現像ニゾッC）を好ましくは3 \sim 8mmにすることがある。現像ニゾッCが3mmより狭いと十分な画像濃度とポット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のバックシンクが起き機械的動作を止めてしまったり、またキヤリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像ニゾッの調整方法としては、現像剤規制部材15と現像スリーフ11との距離Bを調整したり、現像スリーフ11と感光ドラム1との距離Bを調整することでニゾッ幅を適宜調整する。

【0183】本発明の画像形成方法は、特にハーフトーンを重視するような画像の出力において、本発明の現像剤および現像方法を用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせること、トナーを介しての電荷注入の影響がなく、潜像を乱さないためにポット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても微粉カブリした粒度分布のシャープなトナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0184】さらに初期の高画質化と併せて、本発明の二成分系現像剤を用いることで現像器内でのトナーの帯電量変化が小さく、多数枚の複写においても画質低下のない本発明の効果が十分に発揮できる。

【0185】より引き締まったフルカラー画像を得るためには、好ましくは、マゼンタ用、シアン用、イエロー用、ブラック用の現像器を有し、ブラックの現像が最後に行われることで引き締まった画像を呈することができる。

【0186】添付図面を参照しながら本発明の画像形成方法について説明する。

【0187】図1において、マゼネットローラ21の有する磁力によって、搬送スリーフ22の表面に磁性粒子23よりなる磁気ブラジを形成し、この磁気ブラジを静電荷像担持体（感光ドラム）1の表面に接触させ、感光ドラム1を帯電する。搬送スリーフ22には、図示されないバイアス印加手段により帯電バイアスが印加されている。帯電された感光ドラム1に、図示されない露光装置によりレーザー光24を照射することにより、デジタルな静電荷像を形成する。感光ドラム1上に形成された静電荷像は、マゼネットローラ12を内包しており、図示されないバイアス印加装置によって現像バイアスを印加されている現像スリーフ11に担持された現像剤19中のトナー19aによって、現像される。

【0188】現像装置4は、隔壁17により現像剤室R1、撹拌室R2に区画され、それぞれ現像剤搬送スクリュー13、14が設置されている。撹拌室R2の上部には、補給用トナー18を収容したトナー貯蔵室R3が設置され、貯蔵室R3の下部には補給口20が設けられている。

【0189】現像剤搬送スクリュー13は回転することによって、現像剤室R1内の現像剤を撹拌しながら現像スリーフ11の長手方向に沿って一方方向に搬送する。隔壁17は、図の手前側と奥側に図示しない開口が設けられており、スクリュー13によって現像剤室R1の一方に搬送された現像剤は、その一方側の隔壁17の開口を通過して撹拌室R2に送り込まれ、現像剤搬送スクリュー14に受け渡される。スクリュー14の回転方向はスクリュー13と逆で、撹拌室R2内の現像剤、現像剤室R1から受け渡された現像剤及びトナー貯蔵室R3から補給されたトナーを撹拌、混合しながら、スクリュー13と

は逆方向に撹拌室R2内を搬送し、隔壁17の他方の開口を通過して現像剤室R1に送り込む。

【0190】感光ドラム1上に形成された静電荷像を現像するには、現像剤室R1内の現像剤19がマゼネットローラ12の磁力により汲み上げられ、現像スリーフ11の表面に担持される。現像スリーフ11上に担持された現像剤は、現像スリーフ11の回転にもない規制ブレーフト15に搬送され、そこで適正な厚厚の現像剤層厚に規制された後、現像スリーフ11と感光ドラム1とが対向した現像領域に至る。マゼネットローラ12の現像領域に対向した部位には、磁板（現像板）N1が位置されており、現像剤N1が現像領域に現像領域を形成し、この現像領域により現像剤が固定して、現像領域に現像剤の磁気ブラジが生成される。そして磁気ブラジが感光ドラム1に接触し、反転現像法により、磁気ブラジに付着しているトナーおよび現像スリーフ11の表面に付着しているトナーが、感光ドラム1上の静電荷像の領域に転移して付着し、静電荷像が現像されトナー像が形成される。

【0191】現像領域を通過した現像剤は、現像スリーフ11の回転にもない現像装置4内に戻され、磁場S1、S2間の反転磁界により現像スリーフ11から剥ぎ取られ、現像剤室R1および撹拌室R2内に落下して回収される。

【0192】上記の現像により現像装置4内の現像剤19のT/C比（トナーとキヤリアの混合比、すなわち現像剤中のトナー濃度）が減ったら、トナー貯蔵室R3からトナー18を現像で消費された量に見あつた量で撹拌室R2に補給し、現像剤19のT/Cが所定量に保たれる。その容器4内の現像剤19のT/C比の検知には、ニールのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサーを使用する。該トナー濃度検知センサーは、図示されないコイルを内部に有している。

【0193】現像スリーフ11の下方に配置され、現像スリーフ11上の現像剤19の層厚を規制する規制プレート15は、アルミニウム又はSUS316の如き非磁性材料で作製される非磁性プレート15である。その端部と現像スリーフ11面との距離は300 \sim 1000 μm 、好ましくは400 \sim 900 μm である。この距離が300 μm より小さいと、磁性キヤリアがこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすくと共に、良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布しにくく、濃度の薄いムラの多い現像画像が形成されやすい。現像剤中に混在している不用品粒子による不均一塗布（いわゆるプレートフタまり）を防止するためにはこの距離は400 μm 以上が好ましい。1000 μm より大きいと現像スリーフ11上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行いにくく、感光ドラム1への磁性キヤリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、規制プレート15に

(23)

43

よる現象規制が弱まりトナーのトリボが低下しカブリや
すくなる。

【0194】この磁性キャリア粒子層は、現像スリー
11が矢印方向に回転駆動されても磁気力、重力に基
く拘束力と現像スリー11の移動方向への搬送力との
釣合いによってスリー11の移動方向に促して動きが
遅くなる。重力の影響により落下するものもある。

【0195】従って磁極NとNの配設位置と磁性キャ
リ粒子の流動性及び磁気特性を適宜選択すること
により、磁性キャリア粒子層はスリー11に近いほど磁極N1
方向に搬送し移動層を形成する。この磁性キャリア粒子
の移動により、現像スリー11の回転に伴って現像領
域へ現像剤は搬送され現像に供される。

【0196】また、現像されたトナー画像は、搬送され
てくる転写材（記録材）25上へ、バイアス印加手段2
6により転写バイアス印加されている転写手段である転
写スレーブ27により転写され、転写材上に転写された
トナー画像は、図示されていない定着装置により転写材
に定着される。転写工程において、転写材に転写されず
に感光ドラム1上に残った転写残トナーは、帯電工程に
おいて、帯電を調整され、現像時に回収される。

【0197】図3は、本発明の画像形成方法をフルカラ
ー画像形成装置に適用した概略図を示す。

【0198】フルカラー画像形成装置本体には、第1画
像形成ユニットPa、第2画像形成ユニットPb、第3
画像形成ユニットPc及び第4画像形成ユニットPdが
併設され、各々異なる色の画像が潜像形成、現像、転
写のプロセスを経て転写材上に形成される。

【0199】画像形成装置に併設される各画像形成ユニ
ットの構成について第1の画像形成ユニットPaを例に
挙げて説明する。

【0200】第1の画像形成ユニットPaは、静電荷像
担持体としての抵抗調整された表面層を有する直径30
mmの電子写真感光体ドラム61aを具備し、この感光
体ドラム61aは矢印a方向へ回転移動される。62a
は帯電手段としての一次帯電器であり、直径16mmの
スリー11の表面に形成された磁気ドラッグが感光ドラム
61aの表面に接触するように配置されている。67a
は、一次帯電器62aにより表面が均一に帯電されてい
る感光体ドラム61aに静電荷像を形成するためのレー
ザ光であり、図示されていない露光装置により照射さ
れる。63aは、感光体ドラム61a上に担持されてい
る静電荷像を現像してカラートナー画像を形成するた
めの現像手段としての現像装置でありカラートナーを保持
している。64aは感光体ドラム61aの表面に形成さ
れたカラートナー画像をベルト状の転写材担持体68に
よって搬送されて来る転写材（記録材）の表面に転写す
るための転写手段としての転写スレーブであり、この転
写スレーブ64aは、転写材担持体68の裏面に当接し
て転写バイアスを印加し得るものである。

(24)

45

直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能であ
る。

【0208】さらに、上記の接触転写手段に代えて一般
的に用いられている転写材担持体の裏面側に非接触で配
置されているコロナ帯電器から転写バイアスを印加して
転写を行う非接触の転写手段を用いることも可能であ
る。

【0209】しかしながら、転写バイアス印加時のオゾ
ンの発生量を制御できる点で接触転写手段を用いること
が、より好ましい。

【0210】次に、図4を参照しながら本発明の他の画
像形成方法の一例を説明する。

【0211】図4は、本発明の画像形成方法を実施可能
な画像形成装置の例を示す概略構成図である。

【0212】この画像形成装置は、フルカラー複写機に
構成されている。フルカラー複写機は、図4に示すよう
に、上部にデジタルカラー画像リーダー35、下部にデ
ジタルカラー画像プリンタ部36を有する。

【0213】画像リーダー部において、原稿30を原稿台
ガラス31上に載せ、露光ランプ32により露光走査す
ることにより、原稿30からの反射光像をレンズ33に
よりフルカラーセンサ34に集光し、カラー色分解画像
信号を得る。カラー色分解画像信号は、増幅回路（図示
せず）を経てビデオ処理ユニット（図示せず）にて処理
を施され、デジタル画像プリンタ部36に送出される。

【0214】画像プリンタ部において、静電荷像担持体
である感光ドラム1は、例えば有機光導電体のような感
光体であり、矢印方向に回転自在に担持されている。感
光ドラム1の回りには、前露光ランプ11、一次帯電部
材としてのコロナ帯電器2、潜像形成手段としてのレー
ザ露光光学系3、電位センサ12、色の異なる4個の現
像器4Y、4C、4M、4K、ドラム上光量検知手段1
3、転写装置5Aおよびクリーニング器6が配置されて
いる。

【0215】レーザ露光光学系3において、リタダ部か
らの画像信号は、レーザ出力部（図示せず）にてイメー
ジスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザ
光がポリゴニミラー3aで反射され、レンズ3bおよび
ミラー3cを介して、感光ドラム1の面上に投影され
る。

【0216】ポリゴニミラー部は、画像形成時、感光ドラム1
を矢印方向に回転させ、前露光ランプ11で除電した後
に感光ドラム1を帯電器2により一様にマイナス帯電さ
せて、各分色ごとに光像Eを照射し、感光ドラム1上
に潜像を形成する。

【0217】次に、所定の現像器を動作させて感光ドラ
ム1上の潜像を現像し、感光ドラム1上に樹脂を基体と
した負帯電性トナーによる可現像、すなわち、トナー像
を形成する。現像器4Y、4C、4M、4Kは、それぞ
れの偏心カム24Y、24C、24M、24Kの動作に

46

より、各分色に応じた択一的に感光ドラム1に接近し
て、現像を行う。

【0218】転写装置5Aは、転写ドラム5、転写帯電
器5b、記録材を静電吸着するための吸着帯電器5cお
よびこれと対向する吸着ローラ5g、そして内側帯電器
5d、外側帯電器5e、分離帯電器5hを有している。

転写ドラム5は、回転駆動可能に軸支され、その周囲の
開口域に記録材（転写材）を担持する記録材担持体であ
る転写スレーブ5fが、円筒状に一体的に調節されてい
る。転写スレーブ5fにはポリカーボネートフィルムなど
が使用される。

【0219】記録材は、記録材カセット7a、7bまた
は7cから記録材搬送系を通じて転写ドラム5に搬送さ
れ、その転写スレーブ5f上に担持される。転写ドラム5
上に担持された記録材は、転写ドラム5の回転にともな
い感光ドラム1と対向した転写位置に繰り返し搬送さ
れ、転写位置を通過する過程で転写帯電器5bの作用に
より、記録材上に感光ドラム1上のトナー像が転写され
る。

【0220】上記の画像形成工程を、イエロー（Y）、
マゼンダ（M）、シアン（C）およびブラック（K）に
ついて繰り返し、転写ドラム5上の記録材上に4色のト
ナー像を重ねて転写したカラー画像が得られる。

【0221】片面の画像形成の場合は、このようにして
4色のトナー像を転写したカラー画像が、分離爪8a、分
離押上げコラ8bおよび分離帯電器5hの作用により、
転写ドラム5から分離して加熱定着装置9に送られる。
この加熱定着装置9は、内部に加熱手段を有する加熱定
着ローラ9aと加圧ローラ9bによって構成されてい
る。加熱部材としてのこの加熱定着ローラ9aと加圧ロ
ーラ9bの圧接部を記録材が通過することにより記録材
上に担持されているフルカラー画像が記録材に定着され
る。すなわち、この定着工程によりトナーの退色、染色
とされたのちトレイ10に排紙され、1枚のフルカラー
複写が終了する。他方、感光ドラム1は、表面の残留ト
ナーをクリーニング器6で清掃して除去された後、再
度、画像形成工程に供せられる。

【0222】本発明の画像形成方法においては、潜像担
持体に形成された静電荷像を現像したトナー像を中間転
写体を介して記録材に転写することも可能である。
【0223】すなわち、この画像形成方法は、静電荷像
担持体に形成された静電荷像を現像することによって形
成したトナー像を中間転写体に転写する工程及び中間転
写体に転写されたトナー像を記録材に転写する工程を有
するものである。

【0224】図5を参照しながら、中間転写体を用いた
画像形成方法の一例を具体的に説明する。

【0225】図5に示す装置システムにおいて、シアン
現像器54-1、マゼンダ現像器54-2、イエロー現

50

47
 機器54-3、フック状現像器54-4に、それぞれシフトナーを有するジソク現像剤、マゼントナーを有するマゼント現像剤、イエローナーを有するイエロー現像剤及びフックナーを有するフック状現像剤が導入されている。レーザー光の如き潜像形成手段53によって潜像保持体としての感光体51上に潜電潜像が形成される。感光体51に形成された静電潜像をこれらの現像剤によって現像し、各色トナー像が感光体51に形成される。感光体51は導電性基板51b及び導電性基板51b上に形成されたアモルファスセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、有機光導電体、アモルファスシリコンの如き光導電絶縁物質層51aを持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体51は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転する。感光体51としては、アモルファスシリコン感光層又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0226】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基板上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0227】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエスチル樹脂、アクリル系樹脂がクリーニンゲン性が良く、クリーニンゲン不良、感光体へのトナーの懸着、外添剤のファームシンクが起こりにくい。

【0228】帯電工程では、コロナ帯電器を用いる感光体51とは非接触タイアの方式と、ローラの如き接触帯電器を用いる接触タイアの方式があり、いずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンジカル化、低オゾン発生化のために図5に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0229】一次帯電部材としての帯電ローラ52は、中心の芯金52bとその外周を形成した導電性弾性層52aとを基本構成とするものである。帯電ローラ52は、感光体51面に押圧力をもって圧接され、感光体51の回転に伴い微動回転する。

【0230】帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が $5\sim 500\text{ g/cm}$ で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いたときには、交流電圧 $=0.5\sim 5\text{ kVp}$ 、交流周波数 $=50\text{ Hz}\sim 5\text{ kHz}$ 、直流電圧 $=\pm 0.2\sim \pm 5\text{ kV}$ である。

【0231】その他の接触帯電部材としては、帯電ローラを用いる方法や、導電性フックを用いる方法がある。これらの接触帯電部材は、高電圧が必要になつたり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0232】接触帯電部材としての帯電ローラ及び帯電

フックの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に弾塑性被膜を設けても良い。弾塑性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVPDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）、フッ素アクリル樹脂が適用可能である。

【0233】感光体上のトナー像は、電圧（例えば、 $0.1\sim \pm 5\text{ kV}$ ）が印加されている中間転写体55に転写される。中間転写体55は、パイプ状の導電性芯金55bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層55aからなる。芯金55bは、ガラスチップの表面に導電層（例えば導電性メッキ）を設けたものでも良い。

【0234】中抵抗の弾性体層55aは、シリコンゴム、テフロンゴム、クロロテフロンゴム、ブレタノゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエンの3元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を $10^5\sim 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ の中間抵抗に調整した、シリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0235】中間転写体55は、感光体51に対して並行に転受けさせて感光体51の下面部に接触させて配設しており、感光体51と同じ同速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0236】感光体51の面に形成保持された第1色のトナー像が、感光体51と中間転写体55とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体55に対する印加転写バイアスで転写ニップ部に形成された電界によって、中間転写体55の外周に対して順次に中間転写されていく。

【0237】中間転写体55に転写されなかった感光体51上の転写残トナーは、感光体用クリーニンゲン部材58によってクリーニンゲンされ感光体用クリーニンゲン容器59に回収される。

【0238】中間転写体55に対して並行に軸受けさせて中間転写体55の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段57は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体55と同じ周速度で矢印の時針方向に回転する。転写手段57は直接中間転写体55と接触するように配設されているが良く、またベルト等が中間転写体55と転写手段57との間に接触するように配置されても良い。

【0239】転写ローラの場合、中心の芯金57bとその外周を形成した導電性弾性層57aとを基本構成とするものである。

【0240】中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することによって転写ローラの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止する

ことができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0241】中間転写体及び転写ローラの硬度は、JIS K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、 $10\sim 40$ 度の範囲に属する弾性層から構成されるのが好ましく、一方、転写ローラの弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く $41\sim 80$ 度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラの硬度が逆になると、転写ローラ側に凹部が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0242】転写手段57は中間転写体55と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。転写体56は中間転写体55と転写手段57との間に搬送されると同時に、転写手段57にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体55上のトナー像が転写材56の表面側に転写される。

【0243】転写材56に転写されなかった中間転写体上の転写残トナーは、中間転写体用クリーニンゲン部材60によってクリーニンゲンされ中間転写体用クリーニンゲン容器62に回収される。転写材56に転写されたトナー像は、加熱定着装置61により転写材56に定着される。

【0244】転写ローラの材質としては、帯電ローラと同様のものを用いることができる。好ましい転写フロセス条件としては、ローラの当接圧が $2.94\sim 4.90\text{ N/m}$ （ $3\sim 500\text{ g/cm}$ ）（より好ましくは $19.6\sim 29.94\text{ N/m}$ ）で、直流電圧 $=\pm 0.2\sim \pm 10\text{ kV}$ である。

【0245】当接圧力としての線圧が 2.94 N/m 未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起こりやすくなるため好ましくない。

【0246】例えば転写ローラ57の導電性弾性層57bはポリウレタンゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエン三元重合体）の如き弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化硅素の如き導電性付与剤を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗値）を $10^6\sim 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ の中間抵抗に調整した、シリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0247】図8を用いて本発明に用いられる潜像保持体（感光体ドラム190）の好ましい態様の例を以下に説明する。

【0248】導電性基板191としては、円筒状シリンドー及びフイルムが用いられる。この導電性基板は、アルミニウムやステンレスの如き金属、アルミニウム合金や炭化ケイ素-アルミニウム-酸化銅合金の如き合金、これら金属や合金の被膜層を有するガラスチップ、導電性粒子を含有させた紙やプラスチック、導電性ポリマーを有するプ

ラスチックによって形成される。

【0249】これらの導電性基板191上には、感光層192の接着性向上、塗工性改良、基体の保護、基体上に欠陥の被覆、基板191からの電荷注入性改良及び感光層192の電気的破壊に対する保護などを目的として下引き層を設けても良い。

【0250】下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレンアクリル酸コポリマー、ポリビニルチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合オキソラン、ニカク、ゼラチン、ポリウレタン及び炭化アルミニウムによって形成される。その膜厚は通常 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 程度が良い。

【0251】電荷発生層は、アノ系顔料、フタロシアニン系顔料、イソゾ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノリン系顔料、スクリン系顔料、ピリウム塩類、チオピリウム塩類、トリフェニルメタン系色素及びセレンやアモルファスシリコンの如き無機物質の電荷発生物質を適当な電荷発生層用結着樹脂に分散し塗工することにより、あるいは蒸着することによって形成される。

【0252】電荷発生層用結着樹脂としては、広範囲な結着樹脂から選択でき、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエスチル樹脂、ポリビニルアセチル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、及び酢酸ビニル樹脂が挙げられる。

【0253】電荷発生層中に含有される結着樹脂の量は80重量%以下、好ましくは $0\sim 40$ 重量%が良い。電荷発生層の膜厚は $5\mu\text{m}$ 以下、特に $0.05\sim 2\mu\text{m}$ が好ましい。

【0254】電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて電荷輸送層用結着樹脂と共に溶液中に溶解し、塗工することによって形成され、その膜厚は一般的には $5\sim 40\mu\text{m}$ であることが良い。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にピエニル、アントラセン、ピレン又はフエナントレンの構造を有する多環芳香族化合物：イソナール、カルバゾール、オキサジアゾール及びピラゾリンの如き含窒素環式化合物；ヒドラゾン化合物；スチリル化合物；セレン、セレンテチル、非晶質シリコン又は硫化カドミウムの無機化合物が挙げられる。

【0255】これら電荷輸送物質を分散させる電荷輸送層用結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエスチル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニル樹脂及びポリ-N-ビニルカルバゾールやポリビニルアントラセンの如き有機光導電性ポリマーが挙げられる。

【0256】本発明において用いられる感光体は、支持

(27)

51

体より最も離れた層、即ち表面層192として電荷注入層193を有する。この電荷注入層193の体積抵抗値は、十分な帯電性が得られ、また、画像流れを定こしにくくするために、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良く、特に画像流れの点から、より好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良く、更に環境変動なども考慮すると、最も好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では高温環境で帯電電荷が表面方向に保持されないため画像流れを生じ易くなることもあり、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると帯電部材からの帯電電荷を十分注入、保持できず、帯電不良を生じる傾向にある。

【0257】このような機能面を感光体表面に設けることにより、帯電部材から注入された帯電電荷を保持する役割を果たし、更に光露光時にこの電荷を感光体支持に逃がす役割を果たし、残留電位を低減させる。

【0258】本発明においては、上記の特定の帯電部材と上記の特定の感光体とを組み合わせて用いることで、帯電開始電圧 V_{th} が小さく、感光体帯電電位を帯電部材に印加する電圧のほとんど90%以上に収束させることが可能になった。

【0259】例えば、帯電部材に絶対値で $100 \sim 2000 \text{ V}$ の直流電圧を 1000 mm^2 /分以下のプロセススピードで印加したとき、本発明の電荷注入層を有する電子写真感光体の帯電電位を印加電圧の80%以上、更には90%以上にすることができ、これに対し、従来の放電を利用した帯電によって得られる感光体の帯電電位は、印加電圧が 700 V の直流電圧であれば、約30%に過ぎない 200 V 程度であった。

【0260】この電荷注入層193は、金属蒸着膜の無機層あるいは導電性微粒子を電荷注入層用結着樹脂中に分散させた導電性微粒子樹脂分散層によって構成され、蒸着膜は蒸着、導電性微粒子樹脂分散膜はデイトン塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法及びビーム塗工法の如き適当な塗工法にて塗工することによって形成される。さらに、絶縁性の結着樹脂に光透過性の高いイオン導電性を付与した樹脂を混合、もしくは共重合させて構成するもの、または中抵抗で光導電性のある樹脂単体で構成するものもよい。

【0261】導電性微粒子分散膜の場合、導電性微粒子の添加量は電荷注入層用結着樹脂に対して $2 \sim 190$ 重量%であることが好ましい。

【0262】導電性微粒子の添加量が2重量%未満の場合には、所望の体積抵抗値を得にくくなる。導電性微粒子の添加量が190重量%を超える場合には絶縁度が低下してしまい電荷注入層が削り取られ易くなり、感光体の寿命が短くなる傾向にある。

52

【0263】電荷注入層193の電荷注入層用結着樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂の硬化剤が単独あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。更に、多量の導電性微粒子を分散させる場合には、反応性モノマーや反応性オリゴマーを用い、導電性微粒子を分散して、感光体表面に塗工した後、光や熱によって硬化させることが好ましい。

【0264】感光層192がアモルファスシリコンである場合は、電荷注入層193はSiCであることが好ましい。

【0265】電荷注入層193の電荷注入層用結着樹脂中に分散される導電性微粒子の例としては、金属や金属酸化物が挙げられる。好ましくは、酸化亜鉛、酸にチタン、酸化スズ、酸化アノチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被覆酸化チタン、スズ被覆酸化インジウム、アノチモン被覆酸化スズ及び酸化ジルコニウムの如き金属又は金属酸化物の超微粒子である。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

【0266】一般的に電荷注入層193に粒子を分散させる場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐために入射光の波長よりも粒子の粒径の方が小さいことが必要であり、本発明における表面層に分散される導電性、絶縁性粒子の粒径としては $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0267】本発明においては、電荷注入層193が清材粒子を含有することが好ましい、その理由は、帯電時に感光体と帯電部材の摩擦が低減されるために帯電ニツプが拡大し、帯電特性が向上するためである。特に清材粒子として樹脂表面張力の低いフッ素系樹脂、シリコーン系樹脂またはポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。更に好ましくは四フッ化エチレン樹脂(PTFE)が用いられる。この場合、清材粒子の添加量は、結着樹脂に対して $2 \sim 50$ 重量%、好ましくは $5 \sim 40$ 重量%である。2重量%未満では、清材粒子の量が十分ではないために、帯電特性の向上が十分ではなく、また50重量%を超えると、画像の分解能、感光体の感度が大きく低下してしまうからである。

【0268】本発明における電荷注入層193の膜厚は、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 7 \mu\text{m}$ であることが良い。

【0269】膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、微かな傷に対する耐性がなくなり、結果として注入不良による画像欠陥を生じ易くなる。膜厚が $10 \mu\text{m}$ を超えると、注入電荷の拡散により画像が粗れやすくなる。

【0270】本発明において、静電潜像担持体に用いられるフッ素原子含有樹脂微粒子はポリトリアルオロエチレン、ポリクロロトリアルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリジクロロジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキルペンシルエー

53

ル共重合体、テトリアルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトリアルオロエチレンヘキサフル共重合体、及びテトリアルオロエチレンヘキサフルオロプロピレンヘキサフルオロアルキルペンシルエーテル共重合体から選ばれた1種または2種以上から構成されているものである。市販のフッ素原子含有樹脂微粒子をそのまま用いることが可能である。 $0.3 \text{万} \sim 500 \text{万}$ の重量平均分子量のものが使用可能であり、重量平均粒径が、好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが良い。

【0271】前記のフッ素原子含有樹脂微粒子、電荷発生材料、電荷輸送材料を、それぞれ成膜性を有する結着樹脂中に分散、含有させて、各保護層、感光層を形成する場合が多い。その様な結着樹脂としては、ポリエスチレン、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリイミド、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、エリブ樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアミドイミド、ナイロン、ポリサルフォン、ポリアリルエーテル、ポリアセタール、アセタール樹脂が挙げられる。

【0272】静電潜像担持体の導電性支持体は、鉄、銅、金、銀、アルミニウム、亜鉛、チタン、鉛、ニッケル、スズ、アンチモン、インジウムの如き金属や合金、或いは前記金属の酸化物、カンボム、導電性ポリマーが使用可能である。形状は円筒形、円柱形の如きドラム形状と、ベルト形状、シート状のものがある。前記導電性材料は、そのままだけ加工される場合、塗料として用いられる場合、蒸着される場合や、エッチング、プラズマ処理により加工される場合もある。

【0273】さらに、潜像担持体が円筒形状である場合、この円筒形状の潜像担持体の直径(d_1)と現像用磁性キヤリアを磁気拘束している円筒形状の現像剤担持体との直径(d_2)との比(d_1/d_2)が、好ましくは $1.0 \sim 3.0$ 、より好ましくは $1.0 \sim 2.2$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 2.0$ であることが、潜像担持体の表面に対する現像用磁性キヤリアによる磁気フランチの当接面積が減少することから、現像時に印加する現像パルスによる電荷の注入現象が生じ易く、静電潜像の乱れを抑制でき、かつ装置全体のコンパクト化の点で、より好ましい。

【0274】接触一成分現像方法としては、非磁性トナーを用いて、例えば図6に示すような現像装置90を用いて現像することが可能である。

【0275】現像装置90は、磁性又は非磁性のトナーを有する一成分現像剤98を収容する現像容器91、現像容器91に収納されている一成分現像剤98を保持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体92、現像剤担持体上に現像剤を供給するための供給ローラー95、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像

(28)

54

剤層厚規制部材としての弾性ブレード96、現像容器91内の現像剤98を攪拌するための攪拌部材97を有している。

【0276】現像剤担持体92としては、ローラー基体93上に、発泡シリコーンゴムの如き弾性を有するゴム又は樹脂の如き弾性部材によって形成された弾性層94を有する弾性ローラーを用いることが好ましい。

【0277】この弾性ローラー92は、潜像保持体としての感光体ドラム99の表面に圧接して、弾性ローラー表面に塗布されている一成分系現像剤98により感光体に形成されている静電潜像を現像する共に、転写後に感光体上に存在する不要な一成分現像剤98を回収する。

【0278】本発明において、現像剤担持体は実質的に感光体表面と接触している。これは、現像剤担持体から一成分系現像剤を除いたときに現像剤担持体が感光体と接触しているということを意味する。このとき、現像剤を介して、感光体と現像剤担持体との間に働く電界によってエッジ効果のない画像が得られると同時にクリエニツクが行われる。現像剤担持体としての弾性ローラー表面或いは、表面近傍が電位を持ち感光体表面と弾性ローラー表面間で電界を有する必要性がある。このため、弾性ローラーの弾性をゴムが中抵抗領域に低抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保ち、又は導電性ローラーの表面層に薄層の誘電層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面と接触する側の面を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリッパ或いは、絶縁性スリッパで感光体と接触しない側の面に導電層を設けた構成も可能である。

【0279】この一成分系現像剤を担持する弾性ローラー1は、感光体ドラムと同方向に回転しても良いし、逆方向に回転しても良い。その回転が同方向である場合、感光体ドラムの周速に対して、周速比で 100% より大きいことが好ましい。 100% 以下であるとライソンの鮮明性が悪いなどの画像品質に問題を生じやすい。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給される現像剤の量は多く、静電潜像に対し現像剤の脱着頻度が多くなり、不要な部分の現像剤は掻き落とされ、必要な部分には現像剤が付与されるという繰り返しの繰り返しにより、静電潜像に悪質な画像が得られる。さらに好ましくは周速比は 100% 以上が良い。

【0280】現像剤層厚規制部材96は、現像剤担持体92の表面に弾性力で圧接するものであれば、弾性ブレードに限られることなく、弾性ローラーを用いることも可能である。

【0281】弾性ブレード、弾性ローラーとしては、シリコーンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体、ポリエチレンテトラフルオールの如き合成樹脂弾性体、スチレンス、鋼の如き金属弾性体が使用できる。さらに、それらの複合体であっても使用できる。

【0282】弾性ブレードの場合には、弾性ブレード上

辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下辺部側をフレードの弾性に抗して現像スリーゾの順方向あるいは逆方向にたわみ状態にしてフレード内面側（逆方向の場合には外面側）をスリーゾ表面に適度に弾性押圧をもって当接させる。

【0283】供給ローラー95はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、一成分系現像剤の供給とともに、現像剤担持体上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥き取りも行っている。

【0284】現像領域において、現像剤担持体上の一成分系現像剤によって感光体の静電潜像を現像する際には、現像剤担持体と感光体ドラムとの間に直接及び/又は交流の現像ベータスを印加して現像することが好ましい。

【0285】次に非接触ジャンベンゾ現像方式について説明する。

【0286】非接触ジャンベンゾ現像方式としては、非磁性トナーを有する一成分系磁性現像剤を用いる現像方法が挙げられる。

【0287】ここでは、非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤を用いる現像方法を図7に示す概略構成図に基づいて説明する。

【0288】現像装置170は、非磁性トナーを有する非磁性一成分系現像剤176を収容する現像容器171、現像容器171に収容されている一成分系非磁性現像剤176を供給し、現像領域に搬送するための現像剤担持体172、現像剤担持体上に一成分系非磁性現像剤を供給するための供給ローラー173、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174、現像容器171内の一成分系非磁性現像剤176を掻拌するための掻拌部材175を有している。

【0289】169は静電潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段によりなされる。172は現像剤担持体としての現像スリーゾであり、アルミニウム或いはステンレスからなる非磁性スリーゾからなる。

【0290】現像スリーゾは、アルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスペースを吹き付けて均一に荒らしたものと、鏡面処理したもの、或いは前記でコートしたものが良い。

【0291】一成分系非磁性現像剤176は現像容器171に貯蔵されており、供給ローラー173によって現像剤担持体172上へ供給される。供給ローラー173はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、現像剤の供給とともに、現像剤担持体172上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥き取

りも行っている。現像剤担持体172上に供給された一成分系非磁性現像剤は現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174によって均一且つ薄層に塗布される。

【0292】弾性塗布ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、現像スリーゾ母線方向の線圧として0.3〜25kg/m、好ましくは0.5〜12kg/mが有効である。当接圧力が0.3kg/mより小さい場合、一成分系非磁性現像剤の均一塗布が困難となり、一成分系非磁性現像剤の帯電電量分布がフロートとなりカブリや飛散の原因となる。当接圧力が25kg/mを超えると、一成分系非磁性現像剤に大きな圧力がかかり、一成分系非磁性現像剤が劣化するため、一成分系非磁性現像剤の凝集が発生するなど好ましくない。また、現像剤担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。即ち、当接圧力を0.3〜25kg/mに調整すること、本発明のトナーを用いた一成分系非磁性現像剤の凝集を効果的にほぐすことが可能になり、さらに、一成分系非磁性現像剤の帯電電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【0293】現像剤層厚規制部材は、弾性ブレード、弾性ローラーを用いることができ、これらは所望の弾性に現像剤を帯電するのに適した導電帯電系列の材質のものを用いることが好ましい。

【0294】本発明において、シリコンエマルジョン、スチレンブタジエヌエマルジョンが好適である。さらに、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、マラミン、メラニソ架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂、ポリエスチル樹脂、フレンソ樹脂、スチレン系樹脂の如き有機樹脂層を設けても良い。導電性エマル、導電性樹脂を使用し、さらに金属酸化物、カーボングラフック、無機クオインスカー、無機繊維の如きフィラーや荷電制御剤をフレードのエマル、樹脂に分散することにより適度の導電性、帯電付与性を与え、一成分系非磁性現像剤を適度に帯電させることができる。好ましい。

【0295】この非磁性一成分現像方法において、ブレードにより現像スリーゾ上に一成分系非磁性現像剤を薄層コートする系においては、十分な画像速度を得るために、現像スリーゾ上の一成分系非磁性現像剤層の厚さを現像スリーゾと潜像保持体との対空隙長さよりも小さくし、この空隙に交番電場を印加することが好ましい。即ち図7に示すベータス電源177により、現像スリーゾ172と潜像保持体169との間に交番電場又は交番電場に直流電場を重ねた現像ベータスを印加することにより、現像スリーゾ上から潜像保持体への一成分系非磁性現像剤の移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができ。

【0296】
【実施例】以下、トナーの具体的な製造方法、実施例、比較例をもって本発明をさらに詳細に説明する。「部」は「重量部」を意味する。

【0297】（トナーの製造例1）スチレン単量体100部に対して、カーボングラフック（1）[DBP吸油量42ml/100g、比表面積6.5m²/g、平均粒子径3.1μm、揮発分0.5%、pH値9]を16部、アノ系炭化合物（1）を1部、ジエタジエリブアサリチル酸のアルミニ化合物を1部組み合わせたものを用意した。これを、アトライター（三井鉱山社製）に添加し、2mmのジルコニアペースを用いた200rpmにて25℃で180分間攪拌を行い、マスタバッチ分散*

- ・マスタバッチ分散液1
- ・スチレン単量体
- ・ノアチルアクリレート
- ・エスチルワックス（1）
- ・飽和ポリエスチル樹脂
- ・ジニルベンゼン

を60℃に加熱し、撹拌して均一に溶解、分散した。これに重合開始剤2、2'-アノビス（2、4-ジメチルベンゾトリル）5部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0300】そして、前記水系媒体中をpH6.8に維持し、上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、N₂雰囲気下において、クレブミキサー（エムテック社製）にて1000rpmで10分間撹拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、反応容器に移し、水系媒体中をpH6.8に維持し、バトル撹拌翼で撹拌しつつ、60℃に昇温し、5時間反応させた。さらに、水溶性開始剤を添加し80℃に昇温し5時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留置し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウム化合物を溶解させた後、ろ過、水洗、真空下で乾燥をし、多段分式分級機にて分級して、黒色トナー粒子を得た。

【0301】得られた黒色トナー粒子9.8、5重量部に對して、BET法による比表面積が100m²/gである疎水性酸化チタン0.5重量部、BET法による比表面積が40m²/gである疎水性シリカ0.5重量部をベンゾエリミキサーで外添した後、ターボスクリーナーで粗粒を除去し、フラックトナーNo.1（重量平均粒径7.6μm、4μm以下8個数%、12.7μm以上0.3体積%）を得た。a=11、b=1.9であった。

【0302】なお、重合性単量体組成物の調整時に添加する飽和ポリエスチル樹脂としては、プロボキシ化ビスフェノールとテフタル酸を縮合し得られた、Mw=11000、Mw/Mn=2.1、酸価10mg KOH/gのポリエスチル樹脂を用いた。

【0303】（トナーの製造例2）製造例1よりもリン酸カルシウム化合物の含有量の多い水系媒体を使用し、クレブミキサーの回転数を1500rpmにすること、を除いては同様に、フラックトナーNo.2（重量平均粒径2.8μm、4μm以下93個数%、12.7μm以上0体積%）を得た。a=1.8、b=1.2であつ

*液1を調製した（A/B=1/6）。

【0298】一方、イオン交換水710部に、0.1M-Na₃PO₄水溶液450部を投入し、60℃に加熱した後、クレブミキサー（エムテック社製）を用いて12,000rpmにて攪拌した。これに1.0MCCl₃水溶液68部を徐々に添加し、リン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

【0299】次に、

- 117部
- 66部
- 34部
- 20部
- 10部
- 0.4部

た。

【0304】（トナーの製造例3）製造例1よりもリン酸カルシウム化合物の含有量の少ない水系媒体を使用し、クレブミキサーの回転数を6500rpmにすることを除いては同様に、フラックトナーNo.3（重量平均粒径10.5μm、4μm以下5個数%、12.7μm以上21体積%）を得た。a=1.5、b=1.5であつた。

【0305】（トナーの製造例4）製造例1において、DBP吸油量95ml/100g、比表面積300m²/g、平均粒子径11μm、揮発分2%、pH値9のカレブミキサーを使用する以外は同様に、フラックトナーNo.4（重量平均粒径7.4μm、4μm以下9個数%、12.7μm以上0.8体積%）を得た。a=1.8、b=1.2であった。

【0306】（トナーの製造例5）製造例1において、DBP吸油量123ml/100g、比表面積50m²/g、平均粒子径65μm、揮発分0.9%、pH値9.5のカレブミキサーを使用する以外は同様に、フラックトナーNo.5（重量平均粒径7.1μm、4μm以下16個数%、12.7μm以上1.6体積%）を得た。a=1.6、b=1.4であった。

【0307】（トナーの製造例6）製造例1において、アノ系炭化合物を使用しない以外は同様に、フラックトナーNo.6（重量平均粒径7.4μm、4μm以下23個数%、12.7μm以上2.3体積%）を得た。a=1.4、b=1.6であったが、カーボングラフックがトナー表面から遊離しているのが認められた。

【0308】（トナーの製造例7、8、9）製造例1において、カーボングラフックのかわりに、キナクリドン顔料を16部使用してマゼンタトナーNo.7を、フタロシアニン顔料を12部使用してシアントナーNo.8を、ビグメントイエロー93を6部およびソルベントイエロー162を6部使用してイエロートナーNo.9を得た。

[0309]

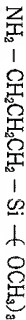
- ・磁性キリアの製造例)
- ・フェノール (ヒドロキシベンゼン)
- ・37wt%のホルマリン水溶液
- ・水
- ・エポキシ基を有するシラン系カッティング剤 KBM403
- ・信越化学工業 (株) 製 で表面処理されたアルミ含有マダニタト微粒子 (個数平均粒径0.24μm, 比抵抗値5×10⁵Ω・cm)
- ・KBM403で表面処理されたα-F₂O₃微粒子 (個数平均粒径0.40μm, 比抵抗値8×10⁹Ω・cm)
- ・25wt%のフッ素エマル

上記材料を四ソララスコに入れ、攪拌混合しながら60分間で85℃まで昇温保持し、120分間反応、硬化させた。その後30℃まで冷却し500重量部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いでこれを減圧下(5mmHg)150～180℃で24時間乾燥して、フェノール樹脂を結着樹脂とする磁性キリアコア(A)を得た。磁性キリアコア(A)には、30℃/80%, 24hr放置後0.4wt%の吸着水が存在していた。

[0310] 得られた磁性キリアコア(A)の表面にγ-アミノプロピルトリメトキシシラン

[0311]

[化15]

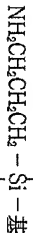


の5重量%トルエン溶液を塗布した。

[0312] 磁性キリアコア(A)の表面は、0.2重量%のγ-アミノプロピルトリメトキシシランで処理されていた。塗布中は、磁性キリアコア(A)に剪断応力を連続して印加しながら、塗布しつつトルエンを揮発させた。磁性キリアコア(A)の表面に

[0313]

[化16]



が存在しているのが確認された。

[0314] 上記処理機内のシランカッティング剤で処理された磁性キリア(A)を70℃で攪拌しながら、シリコン樹脂 KR-221 (信越化学工業 (株) 製)に、シリコン樹脂固型分に対して3%のγ-アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、シリコン樹脂固型分として20%になるようトルエンで希釈した後、減圧下で添加して、樹脂破壊を行った。以後、2時間攪拌した後、窒素ガスによる昇温気下で140℃2時間熱処理を行い、凝集をほぐした後、200メッシュ以上の粗粒を除去し、磁性キリアを得た。

[0315] 得られた磁性キリアの平均粒子径は35μmであり、電気抵抗値7×10¹³Ω・cm、1エルステッドにおける磁化の強さ(ω1000)42A²m²/kg、残留磁化(σ_r)3.1Am²/kgであり、真比重

1と同様に感光体2を作製した。

[0324] これによって感光体表面層の体積抵抗値は、8×10⁷Ω・cmにまで低下した。

[0325] (感光体製造例3) 製造例1において、SnO₂を使用しない以外は同様にして、感光体表面層の体積抵抗値5×10¹⁵Ω・cmの感光体3を作製した。

[0326] (帯電部材の製造例1) MgO10部、MnO10部、Fe₂O₃80部をそれぞれ微粒化した後、水を添加混合し、造粒した後、1300℃にて焼成し、粒度を調整した後、平均粒径2.2μmのフエライト芯材(飽和磁化63A²m²/kg)を得た。

[0327] このフエライト芯材に、γ-プロパロキソリイソシアプロピルオキシチナート10部をトルエン9部/水1部に混合させたものを、0.1部となるように表面処理して、50%粒径が25.5μm、体積抵抗値が7×10⁷Ω・cmの磁性粒子aを得た。

[0328] (帯電部材の製造例2) 製造例1のフエライト芯材をジェットミルで粉砕する以外は同様にして、50%粒径が20.5μm、体積抵抗値が3×10⁷Ω・cmの磁性粒子bを得た。

[0329] (帯電部材の製造例3) 製造例1において、50%粒径が48.5μm、体積抵抗値が8×10⁶Ω・cmのフエライト芯材を使用する以外は同様にして磁性粒子cを得た。

[0330] [実施例1] 磁性キリアI (9.2重量部)とフアラクナトナーNo.1 (8重量部)をV型混合機で混合し、二成分系フアラクナト現像剤1とした。

[0331] 次に、市販の複写機GP55 (キヤノン製)の現像装置を図1に示す如く改造し、現像スリープとしてはφ16mmのSUSスリープをサンボトラスト処理によって表面形状をRa=2.1, Sm=25.5に調整したものを使用し、帯電部材aとして図1に示す磁気フアラクナト帯電器を用いて磁性粒子aを使用し、感光体に対してカクンター方向に120%で回転させ、直流/交流電界(ー700V, 1kHz/1.2kVp)を重量印加し、感光体1を帯電させ、クレーニングユニットを取り外し、現像コントラスト250V、カフリとの反転コントラスト150Vに設定し、図2の非連続的交流電界を有する現像ペイアスを印加し前述のフアラクナト現像剤1を使用し23℃/65%、23℃/5%、32.5℃/90%下で画出しを行い、さらに画像面積比率30%のオリジナル原稿を用いて、1万枚の連続複写を行った結果を表1に示した。このときのd1/d4は1.88であった。

[0332] 表1より、上述の画像形成手段は、画質も良好で、連続複写による画像変化も小さく、カフリも問題なく非常に良好であることがわかる。

[0333] なお、表1に示す画像評価は下記の如く行った。

[0334] (1) 画像濃度：画像濃度は、SPIイ

ルターを装着したマクベス社製マクベスデントメータPD918タイプ(Macbeth Densitometer RD918manufactured by Macbeth Co.)を使用して、普通紙上に形成された画像の相対濃度として測定した。

[0335] (2) ベタ均一性 反射濃度計RD918 (マクベス社製)で測定される画像濃度が1.5である直径2.0mmの円を5箇所設けたオリジナル原稿を複写し、画像部の画像濃度を反射濃度計RD918で測定し、その際の最大値と最小値との差を求めた。

◎：0.04以下
○：0.04超0.08以下
△：0.08超0.12以下
×：0.12超

[0336] (3) カフリ抑制 画出し前の普通紙の平均反射率Dr (%)をリフレクトメーター (東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER ODEL TC-6DS」)によって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出し、次いでベタ白画像の反射率Ds (%)を測定した。カフリ (%)は下記式

$$Fog (\%) = Dr (\%) - Ds (\%)$$

から算出する。

A：0.4%未満
B：0.4%～0.8%未満
C：0.8%～1.2%未満
D：1.2%以上

[0337] [比較例1] 実施例1において、感光体2を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、特に高温下で画像濃度が低下し、ベタ均一性が低下してしまつたので画出しを中止した。これは、感光体表面層の体積抵抗値が低くなりすぎトナー表面を介して蓄電電荷が乱されたためと考えられる。

[0338] [比較例2] 実施例1において、感光体3を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、カフリ抑制が悪く、感光体周期での画像モーストが発生したので画出しを中止した。これは、感光体表面層の体積抵抗値が高く、注入による帯電能力が不十分だったためと考えられる。

[0339] [比較例3] 実施例1においてトナーN0.2を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、画像濃度が低下し、カフリ抑制も悪化したので画出しを中止した。

[0340] [比較例4] 実施例1においてトナーN0.3を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、フアラク飛び散り抑制が悪化し、カフリ抑制も若干悪化した。

[0341] [比較例5] 実施例1においてトナーN0.4を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、

る、カーブリ抑制、ベタ均一性に悪化したので耐久を中止した。これは、カーボンブラックの平均一次粒径が小さいために、カーボンブラックがトナー表面に遊離してしまったためと推測される。

【0342】【比較例1】実施例1においてトナーNo. 5を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、画像濃度が低下したので耐久を中止した。これは、カーボンブラックの平均一次粒径が大きいために、着色力が低下したためと推測される。

【0343】【実施例2】実施例1においてトナーNo. 6を使用する以外は同様に出しを行ったところ、ベタ均一性が若干悪化したものの良好な結果が得られた。これは、アソ系鉄化合物を使用しなかったために、カーボンブラックの分散状態が若干低下したためと推測される。

【0344】【実施例3】実施例1において、帯電部材として、磁性粒子bを使用する以外は同様にして行ったところ、良好な結果が得られた。

【0345】【実施例4】帯電部材として、体積抵抗値が $9 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の導電性レーヨンブラシを用いる以外は同様にして行ったところ、若干カーブリ抑制が悪化したものの良好な結果が得られた。

【0346】【実施例5】帯電部材として、磁性粒子cを用いる以外は同様にして行ったところ、画像濃度が若干低下し、若干カーブリ抑制が悪化したものの良好な結果

が得られた。

【0347】【実施例6】画像形成装置として、GP55のかわりに、市販のフルカラー複写機 CLC2400（キヤノン製）を改造し、図3に示す如く、クリーニングユニットをなくし、一次帯電を磁性粒子aを有する接触帯電ユニットにしたものを使用し、定着装置を実施例1同様改造し、トナーNo. 1、7、8、9の4色のトナー／現像剤を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は $9 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、感光体径は 6.0ϕ であり、 d_1/d_2 は3.75であった。

【0348】【実施例7】画像形成装置として図6に示す如く、中間転写ドラムを使用し、トナーNo. 1、7、8、9の4色のトナーを図7に示す如く、非磁性ー成分現像方式に使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、感光体径は 14.0ϕ であり、 d_1/d_2 は8.75であった。

【0349】【実施例8】現像装置として図6に示す如く、GP55の現像装置を非磁性接触現像用に改造し、トナーNo. 1を使用して、5000枚の耐久を行ったところ、良好な結果が得られた。このときの d_1/d_2 は1.88であった。

【0350】
【表1】

		トナー	感光体	帯電部材	画像濃度									ライン飛び散り									ベタ均一性									カブリ																		
					初期			1万枚						初期			1万枚						初期			1万枚						初期			1万枚															
					NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH													
実施例1	No.1	I	No.1	磁性粒子a	1.51	1.5	1.5	1.5	1.47	1.52	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎			
比較例1	No.1	I	No.2	磁性粒子a	1.43	1.5	1.2	中止	中止	中止	△	△	×	中止	中止	中止	△	○	×	中止	中止	中止	○	○	◎	中止	中止	中止	○	○	◎	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止			
比較例2	No.1	I	No.3	磁性粒子a	1.33	1.3	1.5	中止	中止	中止	○	○	○	中止	中止	中止	△	△	○	中止	中止	中止	△	×	△	中止	中止	中止	△	×	×	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止			
比較例3	No.2	I	No.1	磁性粒子a	1.13	1.1	1.2	中止	中止	中止	◎	◎	◎	中止	中止	中止	△	△	○	中止	中止	中止	△	×	×	中止	中止	中止	△	×	×	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止			
比較例4	No.3	I	No.1	磁性粒子a	1.52	1.5	1.7	1.6	1.42	1.73	△	○	△	△	△	×	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	△	◎	◎	△	◎	◎	△	◎	◎	△	◎	◎	△	◎	◎	△	◎	◎	△	◎	◎	△	◎	◎		
比較例5	No.4	I	No.1	磁性粒子a	1.56	1.5	1.7	中止	中止	中止	△	○	△	中止	中止	中止	○	△	×	中止	中止	中止	○	△	×	中止	中止	中止	○	△	×	中止	中止	中止	○	△	×	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止			
比較例6	No.5	I	No.1	磁性粒子a	1.22	1.1	1.3	中止	中止	中止	△	△	△	中止	中止	中止	△	△	×	中止	中止	中止	○	△	△	中止	中止	中止	○	△	△	中止	中止	中止	○	△	△	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止			
実施例2	No.6	I	No.1	磁性粒子a	1.48	1.5	1.5	1.5	1.47	1.53	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例3	No.1	I	No.1	磁性粒子b	1.49	1.5	1.5	1.5	1.51	1.53	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例4	No.1	I	No.1	帯電ブラシ	1.48	1.5	1.6	1.5	1.42	1.53	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	No.1	I	No.1	磁性粒子c	1.44	1.4	1.5	1.4	1.38	1.43	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

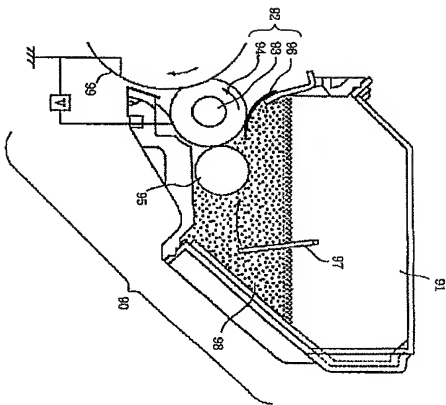
【0351】

【発明の効果】本発明によれば、温度度に左右されることなく、高画像濃度で高精細な画像を達成しつつクリーナーレスシステムにも適用ができ、さらにフルカラー用のブラックトナーとしても好適に用いることができる。

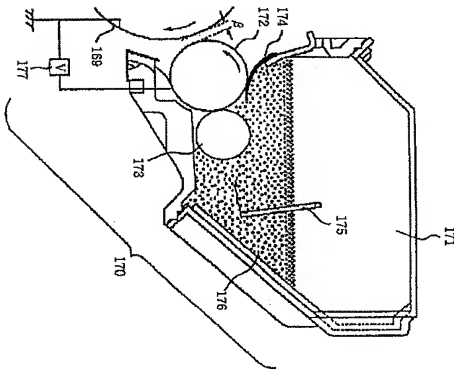
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成方法の好適な一例を表す模式図である。
【図2】実施例1で用いた交番電界を示す図である。
【図3】フルカラー画像形成方法の例を示す概略説明図

【図6】



【図7】



フロントページの撮り

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	フーコト (参考)
G 0 3 G 15/02	1 0 1	G 0 3 G 9/08	3 4 6
15/08	1 1 2		3 6 5

(72) 発明者	御厨 裕司	Fターム (参考)	2H003 AA18 BB11 CC04 EE11
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		2H005 AA06 AA21 AB06 CA14 CA21
	ソノ株式会社内		CA22 CB18 DA02 EA05 EA07
(72) 発明者	藤田 恭史		EA10 FA01
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		2H030 AB02 BB02 BB23 BB42 BB54
	ソノ株式会社内		2H068 AA08 AA54 FC01 FC08 FC15
(72) 発明者	谷内 信也		2H077 AC02 AD02 AD06 AD13 AD36
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		BA07 CA19 DA10 DA54 EA03
	ソノ株式会社内		EA15 GA13 GA17